

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/262102 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 5/04 (2006.01) C10M 107/24 (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01) C10M 107/34 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01) F25B 1/00 (2006.01)

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009110

(22) 国際出願日: 2024年3月8日(08.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-100364 2023年6月19日(19.06.2023) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目
5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 速水 洋輝 (HAYAMIZU, Hiroki);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番
1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO,
NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿
区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: WORKING MEDIUM, COMPOSITION FOR HEAT CYCLE SYSTEMS, HEAT CYCLE SYSTEM, AND
HEAT CYCLE METHOD

(54) 発明の名称: 作動媒体、熱サイクルシステム用組成物、熱サイクルシステム、及び熱サイクル方法

(57) Abstract: Provided is a working medium which contains HFO-1123, HFO-1234yf, and carbon dioxide, wherein: X
and Y satisfy formulae (A1) and (A2) described below, where X mass% is the content of carbon dioxide and Y mass%
is the content of HFO-1123 with respect to the total content of the components; and the total content of HFO-1123,
HFO-1234yf, and carbon dioxide is 99.0 mass% or more with respect to the total amount of the working medium. Also
provided are a composition for heat cycle systems, a heat cycle system, and a heat cycle method, each of which uses the
working medium. (A1): $-2.20X + 25.60 \leq Y \leq -5.58X + 61.74$ (A2): $2.5 \leq X \leq 6.0$

(57) 要約: HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素を含み、これらの合計含有量に
対する二酸化炭素の含有量をX質量%、HFO-1123の含有量をY質量%とした場合に、X及び
Yが下記式(A1)及び(A2)を満たし、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭
素の合計含有量は、作動媒体の全量に対して99.0質量%以上である、作動媒体;並びに、前記作動
媒体を用いた熱サイクルシステム用組成物、熱サイクルシステム、及び熱サイクル方法:(A1)-
 $2.0X + 25.60 \leq Y \leq -5.58X + 61.74$ 、(A2) $2.5 \leq X \leq 6.0$ 。

WO 2024/262102 A1

明 細 書

発明の名称：

作動媒体、熱サイクルシステム用組成物、熱サイクルシステム、及び熱サイクル方法

技術分野

[0001] 本開示は、作動媒体、熱サイクルシステム用組成物、熱サイクルシステム、及び熱サイクル方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、冷凍・冷蔵機器用冷媒、空調機器用冷媒、暖房・給湯機器用作動媒体、発電システム（廃熱回収発電等）用作動媒体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体、二次冷却媒体等の熱サイクル用作動媒体等の作動媒体は、成層圏のオゾン層への影響や地球温暖化への影響が指摘されている。例えば、冷却システムに使用されている R404A、R410A、R407C、ジフルオロメタン（R32）等は、地球温暖化係数（GWP：Global Warming Potential）が高いことから、代替が検討されている。

[0003] 特許文献1には、トリフルオロエチレン（HFO-1123）と、二酸化炭素、フルオロメタン、トリフルオロヨードメタン、メタン、エタン、プロパン、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素及びアンモニアから選ばれる少なくとも1種の物質からなる第1の成分とを含む熱サイクル用作動媒体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016／194847号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] R404A等の従来の作動媒体に代えてHFO-1123等のGWPの低

い作動媒体を含む共沸及び非共沸混合媒体の作動媒体を用いる場合、作動媒体の沸点が従来の作動媒体と異なることから、熱サイクルシステムでの運転温度範囲において、飽和蒸気圧力及び飽和液圧力が変化する。そのため、熱サイクルシステム運転時の機器内の圧力範囲が従来の作動媒体を用いる場合と大きく異なると、機器の耐圧設計を見直す必要が生じたり、低温での運転が求められる使用環境においてサイクル性能及び機器信頼性が低下したりする。このため、代替の作動媒体を用いる場合であっても、従来の作動媒体と同程度の圧力範囲で熱サイクルシステムの運転が可能であることが望ましい。

[0006] 本開示の一実施形態は、低温環境下での飽和蒸気圧力が低すぎず、かつ高温環境下での飽和液圧力が高すぎない作動媒体、並びに前記作動媒体を用いた熱サイクルシステム用組成物、熱サイクルシステム、及び熱サイクル方法の提供に関する。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示には、以下の態様が含まれる。

<1> トリフルオロエチレン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、及び二酸化炭素を含む作動媒体であり、

前記トリフルオロエチレン、前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、及び前記二酸化炭素の合計含有量に対する前記二酸化炭素の含有量をX質量%とし、前記トリフルオロエチレン、前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、及び前記二酸化炭素の合計含有量に対する前記トリフルオロエチレンの含有量をY質量%とした場合に、X及びYが下記式(A1)及び(A2)を満たし、

前記トリフルオロエチレン、前記2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、及び前記二酸化炭素の合計含有量は、前記作動媒体の全量に対して99.0質量%以上である、作動媒体。

$$-2.20X + 25.60 \leq Y \leq -5.58X + 61.74 \quad \dots (A1)$$

$$2.5 \leq X \leq 6.0 \quad \dots (A2)$$

<2> X及びYがさらに下記式(A3)を満たす、<1>に記載の作動媒体。

$$-2.20X + 25.60 \leq Y \leq -5.67X + 56.20 \quad \dots (A3)$$

<3> Xが3.0~4.0である、<1>又は<2>に記載の作動媒体。

<4> Yが25.0~40.0である、<1>~<3>のいずれか1項に記載の作動媒体。

<5> 燃焼熱量が10.310MJ/kg以下である、<1>~<4>のいずれか1項に記載の作動媒体。

<6> <1>~<5>のいずれか1項に記載の作動媒体と、冷凍機油と、を含む熱サイクルシステム用組成物。

<7> 前記冷凍機油は、ポリアルキレングリコール(PAG)、ポリオールエステル(POE)、及びポリビニルエーテル(PVE)からなる群より選択される少なくとも1つを含む、<6>に記載の熱サイクルシステム用組成物。

<8> <1>~<5>のいずれか1項に記載の作動媒体、又は<6>若しくは<7>に記載の熱サイクルシステム用組成物と、

前記作動媒体の蒸気を圧縮する圧縮機と、

前記圧縮機から排出された前記作動媒体の蒸気を冷却して液化する凝縮器と、

前記凝縮器から排出された前記作動媒体を減圧する減圧装置と、

前記減圧装置から排出された前記作動媒体を加熱する蒸発器と、を備え、

前記蒸発器は、前記作動媒体の蒸発温度を-40℃以上に制御する、熱サイクルシステム。

<9> 前記蒸発器は、前記作動媒体の蒸発温度を-35℃以上に制御する、<8>に記載の熱サイクルシステム。

<10> 前記蒸発器は、前記作動媒体の蒸発温度を-30℃以上に制御する、<8>又は<9>に記載の熱サイクルシステム。

< 1 1 > < 1 >～< 5 >のいずれか 1 項に記載の作動媒体の蒸気を圧縮し、

前記作動媒体の蒸気を冷却して液化し、

液化された前記作動媒体を減圧し、

減圧された前記作動媒体を -40°C 以上の蒸発温度で加熱する、熱サイクル方法。

< 1 2 > 減圧された前記作動媒体の加熱が、 -35°C 以上の蒸発温度で行われる、< 1 1 >に記載の熱サイクル方法。

< 1 3 > 減圧された前記作動媒体の加熱が、 -30°C 以上の蒸発温度で行われる、< 1 1 >又は< 1 2 >に記載の熱サイクル方法。

発明の効果

[0008] 本開示の一実施形態によれば、低温環境下での飽和蒸気圧力が低すぎず、かつ高温環境下での飽和液圧力が高すぎない作動媒体、並びに前記作動媒体を用いた熱サイクルシステム用組成物、熱サイクルシステム、及び熱サイクル方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]冷凍サイクル装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]冷凍サイクル装置における作動媒体の一例の状態変化を圧力－エンタルピ線図上に記載したサイクル図である。

[図3]単一媒体及び共沸混合媒体の一例における飽和液圧力と飽和蒸気圧力を圧力－エンタルピ線図上に記載した図である。

[図4]非共沸混合媒体の一例における飽和液圧力と飽和蒸気圧力を圧力－エンタルピ線図上に記載した図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限

値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

本開示において、圧力は、絶対圧を示し、大気圧下で0.101MPaである。

本開示において、飽和蒸気圧力とは、飽和蒸気の圧力を意味し、圧力-エンタルピ線図における等温線と飽和蒸気線との交点となる圧力を意味する。

本開示において、飽和液圧力とは、飽和液の圧力を意味し、圧力-エンタルピ線図における等温線と飽和液線との交点となる圧力を意味する。

図3は、単一媒体及び共沸混合媒体の一例における飽和液圧力と飽和蒸気圧力を圧力-エンタルピ線図上に記載した図であり、図4は、非共沸混合媒体の一例における飽和液圧力と飽和蒸気圧力を圧力-エンタルピ線図上に記載した図である。図3に示されるように、作動媒体が単一媒体及び共沸混合媒体の場合、等温線で示される同一温度での飽和液圧力と飽和蒸気圧力とが実質的に同一である。一方、図4に示されるように、作動媒体が非共沸混合媒体の場合には、等温線で示される同一温度での飽和蒸気圧力と飽和液圧力は異なり、飽和蒸気圧力は飽和液圧力よりも低い値となる。

[0011] [作動媒体]

本開示の作動媒体は、トリフルオロエチレン(HFO-1123)、2,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234yf)、及び二酸化炭素を含み、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量に対する二酸化炭素の含有量をX質量%とし、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量に対するHFO-1123の含有量をY質量%とした場合に、X及びYが下記式(A1)及び

(A2)を満たし、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量は、作動媒体の全量に対して99.0質量%以上である。

$$-2.20X + 25.60 \leq Y \leq -5.58X + 61.74 \quad \dots (A1)$$

$$2.5 \leq X \leq 6.0 \quad \dots (A2)$$

[0012] 本開示の作動媒体は、低温環境下（例えば -40°C ）での飽和蒸気圧力が低すぎず、かつ高温環境下（例えば 55°C ）での飽和液圧力が高すぎない。これにより、従来の作動媒体と同程度の圧力範囲で熱サイクルシステムの運転が可能となる。

[0013] HFO-1123は、GWPが低いが、ASHRAE規格34において微燃性（2L相当）に区分され、沸点が -61.239°C と比較的低いため、飽和蒸気圧力及び飽和液圧力が従来の作動媒体であるR404A等と比べて高くなる。そのため、HFO-1123を単独で用いる場合、従来の作動媒体が使用される機器の耐圧設計を変更する必要がある。

HFO-1234yfは、GWPが低いが、ASHRAE規格34において微燃性（2L相当）に区分され、沸点が -29.485°C と比較的高いため、低い蒸発温度での運転が求められる使用環境において機器の低圧側が沸点以下となり、負圧運転となることで、圧縮機への作動媒体の吸入が低下し、サイクル性能及び機器信頼性が低下する傾向にある。

二酸化炭素は、GWPが低く、ASHRAE規格34において不燃性（1）に区分されるが、沸点が -78.464°C と比較的低いため、二酸化炭素を多く含む作動媒体を用いる場合、従来の作動媒体が使用される機器の耐圧設計を変更する必要がある。

これに対して、本発明者は、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素を特定の割合で混合し、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量を作動媒体の99.0質量%以上とすることにより、低温環境下（例えば -40°C ）での飽和蒸気圧力が低すぎず、かつ高温環境下（例えば 55°C ）での飽和液圧力が高すぎない作動媒体が得られることを見出した。また、本開示の作動媒体は特定の割合で二酸化炭

素を含むため、燃焼性も効果的に抑制できる。加えて、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素はいずれもGWPが低いため、これらを混合することでGWPの低い作動媒体が得られる。

[0014] 下表に、従来の作動媒体であるR410A、R404A、及びR32と、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の沸点、GWP、ASHRAE規格34の燃焼区分、及び燃焼熱量を示す。

[0015] [表1]

	沸点(°C) (0.101MPa)	GWP (AR6)	ASHRAE 規格 34 燃焼区分	燃焼熱量 (MJ/kg)
R410A	-51.364	2256	1	6.634
R404A	-45.471	4728	1	7.423
R32	-51.651	771	2L	9.548
HFO-1123	-61.239	0.005	2L相当	9.929
HFO-1234yf	-29.485	0.501	2L	10.731
CO ₂	-78.464	1.000	1	-

[0016] 特許文献1には、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素を含み、X及びYが式(A1)及び(A2)を満たし、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量が作動媒体の全量に対して99.0質量%以上である作動媒体についての記載はない。

[0017] 本開示において、作動媒体とは、熱を運ぶ媒体を意味し、冷媒組成物及び熱媒体組成物を包含する概念である。なお、冷媒組成物は、主に熱源の冷却を担う媒体であるが、同時に加熱を担う媒体として用いられてもよい。また、熱媒体組成物は、主に加熱を担う媒体であるが、同時に熱源の冷却を担う媒体として用いられてもよい。

作動媒体は、熱サイクル用であることが好ましい。具体的に、作動媒体は、吸熱及び放熱を利用して状態変化を施し、再び初期状態に戻すような一連の変化が生じる熱サイクルシステムに用いられることが好ましい。

[0018] 本開示の作動媒体は、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素を含む。HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素以外の成分の含有量は、作動媒体のGWPへ影響を与える可能性を低減す

る観点からは、少ないことが好ましい。上記観点から、作動媒体において、 $\text{HFO}-1123$ 、 $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 、及び二酸化炭素の合計含有量は、作動媒体の全量に対して99.0質量%以上であり、99.5質量%以上が好ましい。 $\text{HFO}-1123$ 、 $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 、及び二酸化炭素の合計含有量の上限値は特に限定されず、100質量%であってもよい。

以下、作動媒体に含まれる各成分について、詳細に説明する。

[0019] ($\text{HFO}-1123$ 、二酸化炭素)

本開示の作動媒体において、 $\text{HFO}-1123$ 、 $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 、及び二酸化炭素の合計含有量に対する二酸化炭素の含有量をX質量%とし、 $\text{HFO}-1123$ 、 $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 、及び二酸化炭素の合計含有量に対する $\text{HFO}-1123$ の含有量をY質量%とした場合に、X及びYは下記式(A1)及び(A2)を満たす。

$$-2.20X + 25.60 \leq Y \leq -5.58X + 61.74 \quad \dots (A1)$$

$$2.5 \leq X \leq 6.0 \quad \dots (A2)$$

[0020] X及びYが式(A1)及び(A2)を満たすことで、 -40°C における飽和蒸気圧力が約0.082MPa以上となる。したがって、 -40°C の低温でも、サイクル性能及び機器信頼性の低下を抑制できる。また、X及びYが式(A1)及び(A2)を満たすことで、 55°C における飽和液圧力が約3.150MPa以下となる。この飽和液圧力はR404A比で約1.219倍以下であり、既存の機器の耐圧設計を大きく変更しなくても熱サイクルシステムの運転が可能である。

加えて、本開示の作動媒体は、 $\text{HFO}-1123$ 、 $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 、及び二酸化炭素の合計含有量に対して2.5質量%以上の二酸化炭素を含むため、燃焼性を効果的に低減できる。

[0021] X及びYはさらに下記式(A3)を満たすことが好ましい。

$$-2.20X + 25.60 \leq Y \leq -5.67X + 56.20 \quad \dots (A3)$$

[0022] X及びYが式(A3)をさらに満たすことで、 55°C における飽和液圧力が約3.000MPa以下となる。この飽和液圧力はR404A比で約1.

160倍以下であり、既存の機器の耐圧設計を大きく変更しなくても熱サイクルシステムの運転が可能である。

[0023] HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量に対する二酸化炭素の含有量（X）は、2.5質量%以上であり、飽和蒸気圧力が下がりすぎない観点、及び作動媒体の燃焼性を低減する観点から、3.0質量%以上が好ましい。前記含有量（X）は、6.0質量%以下であり、飽和液圧力を高めすぎない観点からは、5.0質量%以下がより好ましく、4.0質量%以下がさらに好ましい。かかる観点から、前記含有量（X）は、2.5～6.0質量%であり、2.5～5.0質量%が好ましく、3.0～4.0質量%がより好ましい。

[0024] HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量に対するHFO-1123の含有量（Y）は、飽和蒸気圧力が下がりすぎない観点から、10.0質量%以上が好ましく、20.0質量%以上がより好ましく、25.0質量%以上がさらに好ましい。前記含有量（Y）は、飽和液圧力を高めすぎない観点からは、50.0質量%以下が好ましく、45.0質量%以下がより好ましく、40.0質量%以下がさらに好ましい。かかる観点から、前記含有量（Y）は、10.0～50.0質量%が好ましく、20.0～45.0質量%がより好ましく、25.0～40.0質量%がさらに好ましい。

[0025] (HFO-1234yf)

作動媒体において、HFO-1234yfの含有量は特に限定されず、HFO-1123及び二酸化炭素の含有量が式（A1）及び（A2）を満たし、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量が99.0質量%以上となるように適宜調整される。

例えば、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量に対するHFO-1234yfの含有量は、44質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、56質量%以上であってもよい。また、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計

含有量に対するHFO-1234yfの含有量は、87.5質量%以下であってもよく、77.5質量%以下であってもよく、72質量%以下であってもよい。前記含有量は、44~87.5質量%であってもよく、50~77.5質量%であってもよく、56~72質量%であってもよい。

[0026] (他の成分)

作動媒体は、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素以外の他の成分を含んでもよく、含まなくてもよい。他の成分としては、例えば、HFO-1123及びHFO-1234yf以外のヒドロフルオロオレフィン(HFO)、ヒドロクロロフルオロオレフィン(HCFO)、ヒドロフルオロカーボン(HFC)、クロロフルオロオレフィン(CFO)、その他のハロゲン化合物、炭化水素等が挙げられる。他の成分は1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0027] HFOとしては、1,1-ジフルオロエチレン(HFO-1132a)、(Z)-1,2-ジフルオロエチレン(HFO-1132(Z))、(E)-1,2-ジフルオロエチレン(HFO-1132(E))、2-フルオロプロペン(HFO-1261yf)、1,1,2-トリフルオロプロペン(HFO-1243yc)、(Z)-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze(Z))、(E)-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HFO-1234ze(E))、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(HFO-1225ye)、3,3,3-トリフルオロプロペン(HFO-1243zf)、(Z)-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブテン(HFO-1336mzz(Z))、及び(E)-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブテン(HFO-1336mzz(E))が挙げられる。

[0028] HCFOとしては、(E)-1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd(E))、(Z)-1-クロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224yd(Z))、2-クロロ-1,1,3,3-テトラフルオロプロペン(HCFO-1224x

c)、2-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HCF O-1 2 2 4 x e)、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエチレン (HCF O-1 1 2 2)、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレン (HCF O-1 1 2 2 a)、(E)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (HCF O-1 2 3 3 z d (E))、(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (HCF O-1 2 3 3 z d (Z))、2-クロロ-1, 1, 3-トリフルオロプロペン (HCF O-1 2 3 3 x c)、及び2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (HCF O-1 2 3 3 x f) 等が挙げられる。

[0029] HFCとしては、ジフルオロメタン (HFC-3 2)、フルオロエタン (HFC-1 6 1)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-1 5 2 a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-1 4 3 a)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (HFC-1 3 4)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-1 3 4 a)、ペンタフルオロエタン (HFC-1 2 5)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-2 4 5 f a) 等のペンタフルオロプロパン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン (HFC-2 3 6 f a) 等のヘキサフルオロプロパン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-3 6 5 m f c) 等のペンタフルオロブタン、及び1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン (HFC-c 4 4 7 e f) 等のヘプタフルオロシクロペンタンが挙げられる。

[0030] クロロフルオロオレフィン (CFO) としては、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (CFO-1 2 1 4 y a)、1, 3-ジクロロ-1, 2, 3, 3-テトラフルオロプロペン (CFO-1 2 1 4 y b)、及び1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン (CFO-1 1 1 2) が挙げられる。

[0031] その他のハロゲン化合物として、モノヨードメタン (CH_3I)、ジヨードメタン (CH_2I_2)、ジブロモメタン (CH_2Br_2)、ブロモメタン (CH_3Br)、ジクロロメタン (CH_2Cl_2)、クロロヨードメタン (CH_2ClI)、ジブロモクロロメタン (CHBr_2Cl)、四ヨウ化メタン (CI_4)

）、四臭化炭素（ CBr_4 ）、ブロモトリクロロメタン（ CBrCl_3 ）、ジブロモジクロロメタン（ CBr_2Cl_2 ）、トリブロモフルオロメタン（ CBr_3F ）、フルオロヨードメタン（ CHF_2I ）、ジフルオロヨードメタン（ CHF_2I ）、ジフルオロジヨードメタン（ CF_2I_2 ）、ジブロモジフルオロメタン（ CBr_2F_2 ）、トリフルオロヨードメタン（ CF_3I ）、1, 1, 1-トリフルオロヨードエタン（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$ ）等のヨウ素及び臭素含有化合物が挙げられる。

[0032] 炭化水素としては、プロパン（ R290 ）、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、及びイソペンタンが挙げられる。

[0033] 本開示の作動媒体が $\text{HFO}-1123$ 、 $\text{HFO}-1234\text{yf}$ 、及び二酸化炭素以外の他の成分を含む場合、他の成分の合計含有量は、作動媒体の全量に対して1.0質量%以下であり、0.5質量%以下が好ましく、0質量%であってもよい。また、2種類以上の他の成分が含まれる場合、個々の他の成分の含有量は、1.0質量%未満であり、0.5質量%以下が好ましい。

[0034] 作動媒体における水の含有量は、カールフィッシャー電量滴定法により測定される水分含有量として、作動媒体の全量に対して、20質量ppm以下が好ましく、15質量ppm以下がより好ましい。水の含有量が20質量ppm以下であると、熱サイクルシステムの減圧装置の一例であるキャピラリーチューブ内等での氷結、作動媒体や冷凍機油の加水分解、装置内で発生した酸成分による材料劣化、コンタミナツツの発生等が抑制される。

[0035] 作動媒体の気相部の25℃における空気の含有量は、ガスクロマトグラムにより測定される空気濃度として、15000体積ppm未満が好ましく、8000体積ppm以下がより好ましい。空気の含有量が15000体積ppm未満であると、凝縮器及び蒸発器における熱伝達の不良、並びに作動圧力の上昇が抑制される。特に、空気中の酸素が作動媒体又は冷凍機油と反応して分解するのが抑制される。

[0036] 作動媒体は、製造の際に副生した不純物、製造の際に用いられる溶媒等の

不可避成分を含んでもよい。これらの不可避成分の総含有量は、安定性の確保の観点から、作動媒体の全量に対して、1.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましい。作動媒体の製造において精製工程を簡略化する観点からは、不可避成分の総含有量は、50.0質量ppm以上であってもよく、100.0質量ppm以上であってもよい。

[0037] 不可避成分としては、フッ化水素、メタン、クロロメタン、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(CFC-113)、クロロジフルオロメタン(HCFC-22)、クロロフルオロメタン(HCFC-31)、ジクロロトリフルオロエタン(HCFC-123)、1,2-ジクロロ-1,1,2-トリフルオロエタン(HCFC-123a)、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン(HCFC-124)、1-クロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HCFC-124a)、クロロトリフルオロエタン(HCFC-133)、2-クロロ-1,1,1-トリフルオロエタン(HCFC-133a)、1-クロロ-1,1,2-トリフルオロエタン(HCFC-133b)、2-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC-142)、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC-142b)、トリフルオロメタン(HFC-23)、ジフルオロメタン(HFC-32)、フルオロメタン(HFC-41)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,2-トリフルオロエタン(HFC-143)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ca)、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236e)

a)、1, 1-ジフルオロエチレン (HFO-1132a)、(E)-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(E))、(Z)-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(Z))、フルオロエチレン (HFO-1141)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (HFO-1225zc)、(E)-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze(E))、(Z)-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze(Z))、3, 3, 3-トリフルオロプロペン (HFO-1243zf)、3, 3-ジフルオロプロペン (HFO-1252zf)、1-クロロ-2, 2-ジフルオロエチレン (HCF O-1122)、(E)-1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、(Z)-1-クロロ-1, 2-ジフルオロエチレン、(E)-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HCF O-1131(E))、(Z)-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HCF O-1131(Z))、(E)-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン (CFO-1112(E))、(Z)-1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエチレン (CFO-1112(Z))、クロロトリフルオロエチレン (CFO-1113)、テトラフルオロエチレン (FO-1114)、ヘキサフルオロプロペン (FO-1216)、パーフルオロシクロブタン等が挙げられる。

[0038] 本開示の作動媒体は、ジクロロジフルオロメタン (R12)、クロロジフルオロメタン (R22)、ジフルオロメタン (R32)、テトラフルオロエタン (R134a)、R404A、R407A、R407C、R407F、R407H、R410A、R413A、R417A、R422A、R422B、R422C、R422D、R423A、R424A、R426A、R427A、R430A、R434A、R437A、R438A、R448A、R449A、R449B、R449C、R452A、R452B、R454A、R454B、R454C、R455A、R465A、R502、R507、R513A、R1234yf、又は (E)-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (R1234ze(E)) の代替として適している。

中でも、本開示の作動媒体は、R 1 2、R 2 2、R 3 2、R 1 3 4 a、R 4 0 4 A、R 4 0 7 C、R 4 0 7 F、R 4 0 7 H、R 4 1 0 A、R 4 4 8 A、R 4 4 9 A、R 4 5 4 C、R 4 5 5 A、R 4 6 5 A、R 1 2 3 4 y f、又はR 1 2 3 4 z e (E) の代替として適している。

なお、R 1 2 3 4 y f は、H F O - 1 2 3 4 y f と同じである。

[0039] 特に、本開示の作動媒体は、現在汎用されているR 4 0 4 A、R 4 0 7 C、又はR 4 1 0 Aの代替として適している。

また、本開示の作動媒体によれば、R 4 0 4 Aを基準とした相対値として、5 5℃における飽和蒸気圧力が約1. 2 1 9以下である。また、R 4 1 0を基準とした相対値として、5 5℃における飽和蒸気圧力が約0. 9 1 5以下である。本開示の熱サイクルシステムに用いられる作動媒体は、R 4 0 4 A又はR 4 1 0 Aの代替として特に適している。

[0040] 作動媒体は、例えば、蒸発温度が- 4 0℃以上、好ましくは- 3 5℃以上、より好ましくは- 3 0℃以上に制御される冷凍サイクル装置に用いられる。

[0041] <地球温暖化係数 (GWP)>

本開示において、GWPは、特に断りのない限り気候変動に関する政府間パネル (I P C C) 第6次評価報告書 (A R 6) の1 0 0年の値とする。

混合物におけるGWPは、組成質量による加重平均とする。

本開示の作動媒体のGWPは、1未満が好ましい。

[0042] <燃焼熱量>

質量当たりの燃焼熱量 (M J / k g) は、American Society of Heating, Refrigeration and Air-conditioning Engineers (A S H R A E) 規格3 4によって、冷媒の燃焼性を決める指標として定義されている。本規格では、1 9. 0 0 0 M J / k g以上の発熱量の物質を”強燃性”の冷媒の指標の一つと定義している。

燃焼熱量は、燃焼反応式における生成系の生成物の生成エンタルピの総和と、反応系の化合物の生成エンタルピとの差で表わされる。

生成エンタルピーについては、化学便覧、国際標準（参考文献A参照）、各種ハンドブック等に記載されている。

また、新規の化合物についての生成エンタルピーは、Bensonのグループ加性性則（参考文献B参照）や、計算化学的手法で求められる。

また、ハロゲンを含む化合物の燃焼反応式の考え方は国際標準に規定されている（参考文献A、C参照）。

参考文献A：ANSI/ASHRAE Standard 34(2016), Designation and Safety Classification of Refrigerants.

参考文献B：S. Benson, Thermo chemical kinetics, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York(1976).

参考文献C：ISO 817(2014), Refrigerant: Designation and Safety Classification.

本規格では、発熱反応については燃焼熱を正とする。

[0043] 本開示において、作動媒体の燃焼熱量は、1モルの作動媒体を化学量論的に酸素と完全燃焼させて得られた燃焼熱量の値を作動媒体1kg当たりの燃焼熱量の値に換算して得られた値とし、下記仮定のもとで計算された理論値をいう。

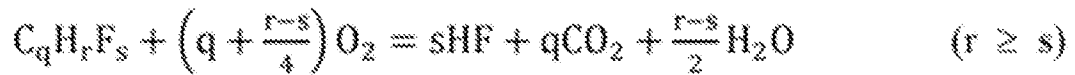
生成系及び反応系の化合物は、気体であると仮定する。

燃焼生成物は、 HF(g) 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{COF}_2(\text{g})$ 及び $\text{H}_2\text{O(g)}$ とする。また、窒素、ヨウ素が物質の分子構造の一部である場合は、燃焼生成物として $\text{N}_2(\text{g})$ 又は $\text{I}_2(\text{g})$ が追加される。

作動媒体の燃焼熱量を求める場合、作動媒体に含まれる各化合物を、各化合物を構成する原子に分解し、作動媒体中のモル比を考慮して、各原子を含む仮想物質を設定する。燃焼熱量は、その仮想物質の燃焼反応式を用いて計算される。なお、下記式における $\text{C}_q\text{H}_r\text{F}_s$ が、仮想物質に該当する。

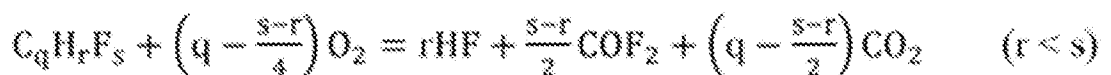
例えば、燃焼反応式は、物質中のH原子数（ r ）とF原子数（ s ）との大小で定義され、H原子数（ r ） $\geq$ F原子数（ s ）の場合の燃焼反応式は、下記式が用いられる。

[0044] [数1]



一方、H原子数（ r ）＜F原子数（ s ）の場合の燃焼反応式は、下記式が用いられる。

[0045] [数2]



[0046] 作動媒体の燃焼熱量は、10.310MJ/kg以下が好ましく、10.260MJ/kg以下がより好ましい。

[0047] <飽和蒸気圧力>

飽和蒸気圧力は、National Institute of Science and Technology (NIST) Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP 10.0)により求められる。以下の飽和液圧力、サイクル性能、吐出温度、凝縮圧力、蒸発圧力、及び冷凍効果についても同様である。

作動媒体が単一媒体及び共沸混合媒体の場合、同一温度での飽和液圧力と飽和蒸気圧力とが実質的に同一である。一方、作動媒体が非共沸混合媒体の場合には、同一温度での飽和蒸気圧力と飽和液圧力は異なり、飽和蒸気圧力は飽和液圧力よりも低い値となる。

作動媒体の飽和蒸気圧力は、熱サイクルシステムでの運転温度範囲において、0.082MPa以上が好ましく、0.104MPa以上がより好ましく、0.130MPa以上がさらに好ましい。

飽和蒸気圧力を0.082MPa以上とする観点から、蒸発温度は−40℃以上が好ましく、−40～15℃がより好ましい。

飽和蒸気圧力を0.104MPa以上とする観点から、蒸発温度は−35℃以上が好ましく、−35～15℃がより好ましい。

飽和蒸気圧力を0.130MPa以上とする観点から、蒸発温度は−30

℃以上が好ましく、 $-30 \sim 15$ ℃がより好ましい。

[0048] <飽和液圧力>

作動媒体が単一媒体及び共沸混合媒体の場合、同一温度での飽和液圧力と飽和蒸気圧力とが実質的に同一である。一方、作動媒体が非共沸混合媒体の場合には、同一温度での飽和液圧力と飽和蒸気圧力は異なり、飽和液圧力は飽和蒸気圧力よりも高い値となる。

作動媒体の 55 ℃における飽和液圧力は、 3.150 MPa以下が好ましく、 3.100 MPa以下がより好ましく、 3.000 MPa以下がさらに好ましい。

[0049] <サイクル性能>

作動媒体を熱サイクルシステムに適用する際に必要とされる性質であるサイクル性能は、成績係数（本開示において、「COP」ともいう。）及び単位体積（圧縮機の吸い込み容積）当たりの能力（本開示において、「CAP」ともいう。）で評価できる。熱サイクルシステムが冷凍サイクルシステムの場合、能力は冷凍能力である。COP及びCAPは、後述の方法で算出できる。

[0050] なお、本開示において、サイクル性能、及び以下に示す、吐出温度、凝縮圧力、蒸発圧力、及び冷凍効果の好ましい範囲は、以下の条件1、条件2、条件3、又は条件4の温度条件の冷凍サイクルを用いて算出したときの好ましい範囲である。以下の説明において、各性能の好ましい範囲は、条件1、条件2、条件3、及び条件4のいずれを採用した場合においても好ましい範囲である。

[0051] （条件1）

- ・凝縮温度： 40 ℃（ただし、非共沸混合媒体の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度）
- ・蒸発温度： -40 ℃（ただし、非共沸混合媒体の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度）
- ・過熱度（SH）： 20 ℃

- ・過冷却度（S C）：0℃

- ・圧縮機効率：0.7

[0052]（条件2）

- ・凝縮温度：40℃（ただし、非共沸混合媒体の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度）

- ・蒸発温度：-20℃（ただし、非共沸混合媒体の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度）

- ・過熱度（S H）：20℃

- ・過冷却度（S C）：0℃

- ・圧縮機効率：0.7

[0053]（条件3）

- ・凝縮温度：40℃（ただし、非共沸混合媒体の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度）

- ・蒸発温度：0℃（ただし、非共沸混合媒体の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度）

- ・過熱度（S H）：20℃

- ・過冷却度（S C）：0℃

- ・圧縮機効率：0.7

[0054]（条件4）

- ・凝縮温度：40℃（ただし、非共沸混合媒体の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度）

- ・蒸発温度：15℃（ただし、非共沸混合媒体の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度）

- ・過熱度（S H）：20℃

- ・過冷却度（S C）：0℃

- ・圧縮機効率：0.7

[0055] 作動媒体のCOPは、R404A比で、0.980以上が好ましく、0.990以上がより好ましく、0.995以上がさらに好ましい。COPの上

限に特に制限はなく、COPは高いほど好ましい。

- [0056] 作動媒体のCAPは、R404A比で、0.780以上が好ましく、0.800以上がより好ましく、0.850以上がさらに好ましい。CAPの上限に特に制限はなく、CAPは高いほど好ましい。

[0057] <吐出温度>

作動媒体を冷凍サイクルシステムに適用する場合の評価項目として、吐出温度がさらに挙げられる。

作動媒体の吐出温度は、冷凍サイクルシステムの部材の寿命を延ばす観点から、140℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、110℃以下がさらに好ましい。

[0058] <凝縮圧力 (Pc)>

作動媒体を冷凍サイクルシステムに適用する場合の評価項目として、凝縮圧力（本開示において、「Pc」ともいう。）がさらに挙げられる。

作動媒体の凝縮圧力は、冷凍サイクルシステムの耐圧設計の観点からは、R404A比で、1.100以下が好ましく、1.090以下がより好ましく、1.080以下がさらに好ましい。作動媒体の凝縮圧力の下限は特に制限されず、凝縮圧力は、R404A比で、0.850以上であってもよく、0.860以上であってもよく、0.870以上であってもよい。

[0059] <蒸発圧力 (Pe)>

作動媒体を冷凍サイクルシステムに適用する場合の評価項目として、蒸発圧力（本開示において、「Pe」ともいう。）がさらに挙げられる。

作動媒体の蒸発圧力は、圧縮機への作動媒体の吸入を向上させる観点からは、R404A比で、0.680以上が好ましく、0.700以上がより好ましく、0.730以上がさらに好ましい。作動媒体の蒸発圧力の上限は特に制限されず、R404A比で、1.100以下であってもよく、1.080以下であってもよく、1.050以下であってもよい。

[0060] <冷凍効果 (Wr)>

作動媒体を冷凍サイクルシステムに適用した場合の評価項目として、冷凍

効果（本開示において「 W_r 」ともいう。）がさらに挙げられる。冷凍効果は、冷凍サイクルシステムにおける蒸発器内で、作動媒体が吸収する単位重量当たりの熱量（ kJ/kg ）である。 W_r に作動媒体質量循環量を乗じた値が冷凍能力 Q である。

作動媒体の冷凍効果は、R404A比で、1.000以上が好ましく、1.100以上がより好ましく、1.150以上がさらに好ましい。

[0061] [熱サイクルシステム用組成物]

本開示の作動媒体は、冷凍機油等、他の成分と併用してもよい。一実施形態における熱サイクルシステム用組成物は、本開示の作動媒体と、冷凍機油と、を含む。

[0062] (冷凍機油)

冷凍機油としては、熱サイクルシステム用組成物に用いられる従来公知の冷凍機油を用いることができる。冷凍機油として、具体的には、含酸素系合成油（エステル系冷凍機油、エーテル系冷凍機油等）、フッ素系冷凍機油、鉱物系冷凍機油、及び炭化水素系合成油が挙げられる。

[0063] エステル系冷凍機油としては、例えば、二塩基酸エステル油、ポリオールエステル油、コンプレックスエステル油、及びポリオール炭酸エステル油が挙げられる。

[0064] 二塩基酸エステル油としては、炭素数5以上10以下の二塩基酸（グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等）と、直鎖又は分枝アルキル基を有する炭素数1以上15以下の一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール等）とのエステルが好ましい。二塩基酸エステル油は、グルタル酸ジトリデシル、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジトリデシル、又はセバシン酸ジ（3-エチルヘキシル）が好ましい。

- [0065] ポリオールエステル油としては、ジオール（エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 12-ドデカンジオール等）又は水酸基を3以上20以下有するポリオール（トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物等）と、炭素数6以上20以下の脂肪酸（ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、エイコサン酸、オレイン酸等の直鎖若しくは分枝の脂肪酸、又は α 炭素原子が4級であるいわゆるネオ酸等）とのエステルが好ましい。なお、これらのポリオールエステル油は、遊離の水酸基を有していてもよい。
- [0066] ポリオールエステル油は、ヒンダードアルコール（ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール等）のエステルが好ましく、トリメチロールプロパントリペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、又はペンタエリスリトールテトラペラルゴネートがより好ましい。
- [0067] コンプレックスエステル油とは、脂肪酸及び二塩基酸と、一価アルコール及びポリオールとのエステルである。脂肪酸、二塩基酸、一価アルコール、及びポリオールとしては、上述と同様のものを用いることができる。
- [0068] ポリオール炭酸エステル油とは、炭酸とポリオールとのエステルである。ポリオールとしては、上述と同様のジオールや上述と同様のポリオールが挙げられる。また、ポリオール炭酸エステル油は、環状アルキレンカーボネートの開環重合体であってもよい。
- [0069] エーテル系冷凍機油としては、ポリビニルエーテル油及びポリオキシアルキレン油が挙げられる。
- [0070] ポリビニルエーテル油としては、アルキルビニルエーテル等のビニルエーテルモノマーを重合して得られた重合体、及びビニルエーテルモノマーとオ

レフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合して得られた共重合体が挙げられる。ビニルエーテルモノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0071] オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとしては、エチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、各種アルキル置換スチレン等が挙げられる。オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0072] ポリビニルエーテル共重合体は、ブロック共重合体及びランダム共重合体のいずれであってもよい。ポリビニルエーテル油は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0073] ポリオキシアルキレン油としては、ポリオキシアルキレンモノオール、ポリオキシアルキレンポリオール；ポリオキシアルキレンモノオール又はポリオキシアルキレンポリオールのアルキルエーテル化物；及び、ポリオキシアルキレンモノオール又はポリオキシアルキレンポリオールのエステル化物が挙げられる。

[0074] ポリオキシアルキレンモノオール及びポリオキシアルキレンポリオールは、例えば、水酸化アルカリ等の触媒の存在下、水、水酸基含有化合物等の開始剤に炭素数2～4のアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド等）を開環付加重合させる方法により製造できる。また、ポリアルキレン鎖中のオキシアルキレン単位は、1分子中において同一であってもよく、2種以上のオキシアルキレン単位が含まれていてもよい。1分子中に少なくともオキシプロピレン単位が含まれることが好ましい。

[0075] 反応に用いる開始剤としては、例えば、水；メタノール、ブタノール等の1価アルコール；及び、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール等の多価アルコールが挙げられる。

[0076] ポリオキシアルキレン油としては、例えば、ポリオキシアルキレンモノオ

ール又はポリオキシアルキレンポリオール、アルキルエーテル化物又はエステル化物が好ましい。また、ポリオキシアルキレン油としては、ポリアルキレングリコール油が好ましい。特に、ポリグリコール油と呼ばれる、ポリアルキレングリコールの末端水酸基がメチル基等のアルキル基でキャップされた、ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル化物が好ましい。

[0077] フッ素系冷凍機油としては、例えば、合成油（後述する鉱物油、ポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン等）の水素原子をフッ素原子に置換した化合物、含フッ素オイル、ペルフルオロポリエーテル油、及びフッ素化シリコン油が挙げられる。

[0078] 鉱物系冷凍機油としては、原油を常圧蒸留又は減圧蒸留して得られた冷凍機油留分を、精製処理（溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、白土処理等）を適宜組み合わせて精製した鉱物油（例えば、パラフィン系鉱物油、及びナフテン系鉱物油）が挙げられる。

[0079] 炭化水素系合成油としては、例えば、ポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンが挙げられる。

[0080] 熱サイクルシステム用組成物に含まれる冷凍機油は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0081] 中でも、冷凍機油は、ポリアルキレングリコール油（PAG）、ポリオールエステル油（POE）、ポリビニルエーテル油（PVE）、シリコンオイル、含フッ素オイル、鉱物油、及び炭化水素系合成油からなる群より選択される少なくとも1つを含むことが好ましく、ポリアルキレングリコール油（PAG）、ポリオールエステル油（POE）、及びポリビニルエーテル油（PVE）からなる群より選択される少なくとも1つを含むことがより好ましい。

[0082] 冷凍機油は、さらに酸化防止剤、極圧剤、酸捕捉剤、酸素捕捉剤、銅不活性化剤、防錆剤、油性剤、消泡剤等を含んでいてもよい。

[0083] 熱サイクルシステム用組成物における、冷凍機油の含有量は、本開示の効果著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体100質量部に対して

、10質量部以上100質量部以下が好ましく、20質量部以上50質量部以下がより好ましい。

[0084] (添加剤)

熱サイクルシステム用組成物は、作動媒体及び冷凍機油以外に、トレーサー、安定剤、重合禁止剤、漏れ検出物質等の公知の添加剤を含んでいてもよい。

[0085] トレーサーは、本開示の作動媒体において希釈、汚染、その他何らかの変更があった場合に、その変更を追跡できるように検出可能な濃度で添加されることが好ましい。

[0086] 熱サイクルシステム用組成物に含まれるトレーサーは、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0087] トレーサーは特に限定されず、一般に用いられるトレーサーの中から適宜選択できる。本開示の作動媒体に不可避免的に混入する不純物とはなり得ない化合物をトレーサーとして選択することが好ましい。

[0088] トレーサーとしては、例えば、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロカーボン、フルオロカーボン、重水素化炭化水素、重水素化ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、フルオロエーテル、臭素化化合物、ヨウ素化化合物、アルコール、アルデヒド、ケトン、亜酸化窒素(N_2O)等が挙げられる。中でも、トレーサーは、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロカーボン、フルオロカーボン、及びフルオロエーテルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0089] 好ましいトレーサーとしては、以下の化合物が挙げられる。

HC-40 (クロロメタン、 CH_3Cl)

HFC-161 (フルオロエタン、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$)

HFC-245fa (1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$)

HFC-236fa (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$)

HFC-236ea (1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、
 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$)

HFC-22 (クロロジフルオロメタン、 CHClF_2)

HFC-31 (クロロフルオロメタン、 CH_2ClF)

CFC-1113 (クロロトリフルオロエチレン、 $\text{CF}_2=\text{CClF}$)

HFE-125 (トリフルオロメチル-ジフルオロメチルエーテル、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{F}$)

HFE-134a (トリフルオロメチル-フルオロメチルエーテル、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{F}$)

HFE-143a (トリフルオロメチル-メチルエーテル、 CF_3OCH_3)

HFE-227ea (トリフルオロメチル-テトラフルオロエチルエーテル、
 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

HFCF₃)

HFE-236fa (トリフルオロメチル-トリフルオロエチルエーテル、
 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)

[0090] トレーサーの含有量は、作動媒体の全量に対して、10～1000質量ppmが好ましく、30～500質量ppmがより好ましく、50～300質量ppmがさらに好ましく、75～250質量ppmが特に好ましく、100～200質量ppmが最も好ましい。

[0091] 安定剤は、熱及び酸化に対する作動媒体の安定性を向上させる成分である。安定剤としては、従来公知の安定剤、例えば、耐酸化性向上剤、耐熱性向上剤、及び金属不活性剤が挙げられる。

[0092] 耐酸化性向上剤及び耐熱性向上剤としては、例えば、N, N'-ジフェニルフェニレンジアミン、p-オクチルジフェニルアミン、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル

ー2-ナフチルアミン、N-(p-ドデシル)フェニル-2-ナフチルアミン、ジ-1-ナフチルアミン、ジ-2-ナフチルアミン、N-アルキルフェノチアジン、6-(t-ブチル)フェノール、2,6-ジ-(t-ブチル)フェノール、4-メチル-2,6-ジ-(t-ブチル)フェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)が挙げられる。耐酸化性向上剤及び耐熱性向上剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0093] 金属不活性剤としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2,5-ジメチルカプトチアジアゾール、サリシリジン-プロピレンジアミン、ピラゾール、ベンゾトリアゾール、トルトリアゾール、2-メチルベンズアミダゾール、3,5-ジメチルピラゾール、メチレンビス-ベンゾトリアゾール、有機酸又はそれらのエステル、第1級、第2級又は第3級の脂肪族アミン、有機酸又は無機酸のアミン塩、複素環式窒素含有化合物、アルキル酸ホスフェートのアミン塩又はそれらの誘導体等が挙げられる。

[0094] 安定剤の含有量は、本開示の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体100質量部に対して、通常、0.01~5質量%であり、0.05~3質量%が好ましく、0.1~2質量%がより好ましく、0.25~1.5質量%がさらに好ましく、0.5~1質量%が特に好ましい。

[0095] 重合禁止剤は特に限定されず、一般に用いられる重合禁止剤から適宜選択できる。熱サイクルシステム用組成物に含まれる重合禁止剤は、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0096] 重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシ-1-ナフトール、ヒドロキノン、ヒドロキノンメチルエーテル、ジメチル-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、及びベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0097] 重合禁止剤の含有量は、特に限定されず、作動媒体の全量に対して、通常、0.01~5質量%であり、0.05~3質量%が好ましく、0.1~2

質量%がより好ましく、0.25～1.5質量%がさらに好ましく、0.5～1質量%が特に好ましい。

[0098] 漏れ検出物質としては、紫外線蛍光染料、臭気ガス、及び臭いマスキング剤が挙げられる。

[0099] 紫外線蛍光染料としては、米国特許第4249412号明細書、特表平10-502737号公報、特表2007-511645号公報、特表2008-500437号公報、及び特表2008-531836号公報に記載されたもの等、従来公知の紫外線蛍光染料が挙げられる。

[0100] 臭いマスキング剤としては、特表2008-500437号公報、特表2008-531836号公報に記載されたもの等、従来公知の香料が挙げられる。

[0101] 漏れ検出物質を用いる場合には、作動媒体への漏れ検出物質の溶解性を向上させる可溶化剤を用いてもよい。

[0102] 可溶化剤としては、特表2007-511645号公報、特表2008-500437号公報、及び特表2008-531836号公報に記載されたもの等が挙げられる。

[0103] 漏れ検出物質の含有量は、本開示の効果を著しく低下させない範囲であればよく、作動媒体100質量部に対して、2質量部以下が好ましく、0.5質量部以下がより好ましい。

[0104] 熱サイクルシステム用組成物は、熱サイクルシステムに用いられる。熱サイクルシステムは、凝縮器で得られる温熱を利用するヒートポンプシステムであってもよく、蒸発器で得られる冷熱を利用する冷凍サイクルシステムであってもよい。

[0105] [熱サイクルシステム]

本開示の熱サイクルシステムは、本開示の作動媒体又は熱サイクルシステム用組成物と、前記作動媒体の蒸気を圧縮する圧縮機と、前記圧縮機から排出された前記作動媒体の蒸気を冷却して液化する凝縮器と、前記凝縮器から排出された前記作動媒体を減圧する減圧装置と、前記減圧装置から排出され

た前記作動媒体を加熱する蒸発器と、を備え、前記蒸発器は、前記作動媒体の蒸発温度を -40°C 以上に制御する。

[0106] 作動媒体が適用される熱サイクルシステムは、凝縮器で得られる温熱を利用するヒートポンプ装置であってもよく、蒸発器で得られる冷熱を利用する冷凍サイクル装置であってもよい。本開示の熱サイクルシステムは、直接膨張式であってもよく、間接膨張式であってもよい。間接膨張式としては、例えば、フラデッドエバポレーター式等が挙げられる。

[0107] なお、熱サイクルとは、作動媒体を（１）気体状態で圧縮機により圧縮し、（２）凝縮器で冷却して圧力が高い液体状態に変え、（３）減圧装置の一例である膨張弁で圧力を下げ、さらに（４）蒸発器において低温で気化させて気化熱により熱を奪い取る、という一連のサイクルを含む。圧縮機は、気体状態の作動媒体を圧縮する方式によりターボ（遠心式）、レシプロ、ロータリー、ツインスクリュー、シングルスクリュー、スクロール圧縮機等に分類でき、熱容量、圧縮比及び大きさにより選択できる。

[0108] （冷凍サイクルシステム）

熱サイクルシステムの一例として、冷凍サイクルシステムについて説明する。

冷凍サイクルシステムとは、蒸発器において作動媒体が負荷流体より熱エネルギーを除去することにより、負荷流体を冷却し、より低い温度に冷却するシステムである。

[0109] 図１は、本開示の冷凍サイクルシステムの一例を示す概略構成図である。冷凍サイクルシステム１０は、作動媒体蒸気Ａを圧縮して高温高圧の作動媒体蒸気Ｂとする圧縮機１１と、圧縮機１１から排出された作動媒体蒸気Ｂを冷却し、液化して低温高圧の作動媒体Ｃとする凝縮器１２と、凝縮器１２から排出された作動媒体Ｃを膨張させて低温低圧の作動媒体Ｄとする膨張弁１３と、膨張弁１３から排出された作動媒体Ｄを加熱して高温低圧の作動媒体蒸気Ａとする蒸発器１４と、蒸発器１４に負荷流体Ｅを供給するポンプ１５と、凝縮器１２に流体Ｆを供給するポンプ１６とを具備して概略構成される。

システムである。

[0110] 冷凍サイクルシステム 10 においては、以下の (i) ~ (iv) のサイクルが繰り返される。

(i) 蒸発器 14 から排出された作動媒体蒸気 A を圧縮機 11 にて圧縮して高温高压の作動媒体蒸気 B とする（以下、「AB 過程」という。）。

(ii) 圧縮機 11 から排出された作動媒体蒸気 B を凝縮器 12 にて流体 F によって冷却し、液化して低温高压の作動媒体 C とする。この際、流体 F は加熱されて流体 F' となり、凝縮器 12 から排出される（以下、「BC 過程」という。）。

(iii) 凝縮器 12 から排出された作動媒体 C を膨張弁 13 にて膨張させて低温低压の作動媒体 D とする（以下、「CD 過程」という。）。

(iv) 膨張弁 13 から排出された作動媒体 D を蒸発器 14 にて負荷流体 E によって加熱して高温低压の作動媒体蒸気 A とする。この際、負荷流体 E は冷却されて負荷流体 E' となり、蒸発器 14 から排出される（以下、「DA 過程」という。）。

[0111] 冷凍サイクルシステム 10 は、断熱・等エントロピー変化、等エンタルピー変化及び等圧変化からなるサイクルシステムである。作動媒体の状態変化を、図 2 に示される圧力-エンタルピー線（曲線）図上に記載すると、A、B、C、D を頂点として表せる。

[0112] AB 過程は、圧縮機 11 で断熱圧縮を行い、低温低压の作動媒体蒸気 A を高温高压の作動媒体蒸気 B とする過程であり、図 2 において AB 線で示される。後述のとおり、作動媒体蒸気 A は過熱状態で圧縮機 11 に導入され、得られる作動媒体蒸気 B も過熱状態の蒸気である。圧縮機吸入ガス密度は、図 2 において A の状態の密度 (ρ_s) である。圧縮機吐出ガス温度（吐出温度）は、図 2 において B の状態の温度 (T_x) であり、冷凍サイクルにおける最高温度である。圧縮機吐出圧力（吐出圧力）は、図 2 において B の状態の圧力 (P_x) であり、冷凍サイクルにおける最高圧力である。なお、BC 過程は等圧冷却であることから吐出圧力は凝縮圧力 (P_c) と同じ値を示す。

よって、図2においては、便宜上、凝縮圧力を P_x と示している。

[0113] BC過程は、凝縮器12で等圧冷却を行い、高温高压の作動媒体蒸気Bを低温高压の作動媒体Cとする過程であり、図2においてBC線で示される。この際の圧力が凝縮圧力である。圧力-エンタルピ線とBC線の交点のうち高エンタルピ側の交点T1が凝縮温度であり、低エンタルピ側の交点T2が凝縮沸点温度である。ここで、作動媒体が非共沸混合媒体である場合の凝縮器における温度グライドは、T1とT2の差として示される。

[0114] BC過程において凝縮温度は75℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましく、60℃以下がさらに好ましく、55℃以下が特に好ましい。これは、凝縮温度は、作動媒体の臨界温度以下が好ましいためである。臨界温度とは、飽和液体線と飽和蒸気線の高圧・高温側の終点の温度である。臨界温度以上では蒸発現象も液化現象もなく、液相と気相の区別はつかなくなり、相変化は存在しない。作動媒体の温度を臨界温度以下とすると、作動媒体を液化（凝縮）でき、冷凍性能を維持できる。

[0115] 本開示において、作動媒体の臨界温度は70℃以上が好ましく、75℃以上がより好ましい。

[0116] CD過程は、膨張弁13で等エンタルピ膨張を行い、低温高压の作動媒体Cを低温低压の作動媒体Dとする過程であり、図2においてCD線で示される。なお、低温高压の作動媒体Cにおける温度をT3で示せば、T2-T3が(i)～(iv)のサイクルにおける作動媒体の過冷却度(SC)となる。

[0117] DA過程は、蒸発器14で等圧加熱を行い、低温低压の作動媒体Dを高温低压の作動媒体蒸気Aに戻す過程であり、図2においてDA線で示される。この際の圧力が蒸発圧力である。圧力-エンタルピ線とDA線の交点のうち高エンタルピ側の交点T6は蒸発温度である。ここで、作動媒体が非共沸混合媒体である場合の蒸発器における温度グライドは、T6とT4の差として示される。作動媒体蒸気Aの温度をT7で示せば、T7-T6が(i)～(iv)のサイクルにおける作動媒体の過熱度(SH)となる。なお、T4は

作動媒体Dの温度を示す。

[0118] 作動媒体のC A P及びC O Pは、作動媒体のA（蒸発後、低温低圧）、B（圧縮後、高温高圧）、C（凝縮後、低温高圧）、D（膨張後、低温低圧）の各状態における各エンタルピ、 h_A 、 h_B 、 h_C 、 h_D 、及び、作動媒体質量循環量 $q_{m,r}$ を用いると、下式（11）、（12）、（13）、（14）からそれぞれ求められる。配管、熱交換器における圧力損失はないものとする。

[0119] 圧縮機の損失仕事は熱として作動媒体に加えられる場合、圧縮機効率 η を用いて、A B工程後の作動媒体蒸気B'は h_A 、 h_B 、 η を用いて下式で表される。

$$h_{B'} = h_A + (h_B - h_A) / \eta$$

[0120] 作動媒体のサイクル性能は、National Institute of Science and Technology(NIST) Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database(REFPROP 10.0)を用いて、所定の冷凍サイクルの温度条件で作動媒体の冷凍サイクル理論計算を実施することにより求める。

なお、H F O-1123の物性データ、混合則については、Akasaka, R., Higashi, Y., Sakoda, N., Fukuda, S., and Lemmon, E.W., Thermodynamic properties of trifluoroethene (R1123): (p, ρ , T) behavior and fundamental equation of state, International Journal of Refrigeration., 2020, 119, 457-467、Akasaka, R., and Lemmon, E.W., A New Fundamental Equation of State for R1123 and its Applications to Mixture Models for Mixtures with R32 and R1234yf", The 6th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, 2021記載の値や実測値を用いて求める。

$$C A P = (h_A - h_D) \times \rho_s = w_r \times \rho_s \cdots (11)$$

$$C O P = Q / P = q_{m,r} (h_A - h_D) / q_{m,r} (h_B - h_A) = (h_A - h_D) / (h_B - h_A) \cdots (12)$$

$$Q = q_{m,r} (h_A - h_D) \cdots (13)$$

$$P = q m r (h_B - h_A) \cdots (14)$$

なお、圧縮機効率を考慮するとCOP及びPは下式となる。

$$COP = Q / P = (h_A - h_D) / (h_{B'} - h_A) \cdots (15)$$

$$P = q m r (h_{B'} - h_A) \cdots (16)$$

[0121] 蒸発器は、作動媒体の蒸発温度を -40°C 以上、好ましくは -35°C 以上、より好ましくは -30°C 以上に制御する。

[0122] 蒸発器は、作動媒体の蒸発温度を $-40 \sim 15^{\circ}\text{C}$ に制御することが好ましく、 $-35 \sim 15^{\circ}\text{C}$ に制御することがより好ましく、 $-30 \sim 15^{\circ}\text{C}$ に制御することがさらに好ましい。蒸発器での作動媒体の蒸発温度は、自動制御されてもよい。

[0123] 本開示において、蒸発温度とは、熱サイクルシステムの蒸発工程において、作動媒体が熱を吸収して蒸気になる際の温度を意味する。本開示において、凝縮温度とは、熱サイクルシステムの凝縮工程において、作動媒体の蒸気が熱を放出して液体になる際の温度を意味する。

蒸発温度は、蒸発器入口及び／又は蒸発器出口の温度を測定することにより決定できる。単一媒体及び共沸混合媒体の場合、蒸発温度は一定であるが、非共沸混合媒体の場合は、蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度となるため、「蒸発温度＝（蒸発開始温度＋蒸発完了温度）／2」として算出する。

凝縮温度は、凝縮器入口及び／又は凝縮器出口の温度を測定することにより決定できる。単一媒体及び共沸混合媒体の場合、凝縮温度は一定であるが、非共沸混合媒体の場合は、凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度となるため、「凝縮温度＝（凝縮開始温度＋凝縮完了温度）／2」として算出する。

[0124] 熱サイクルシステムとして、具体的には、冷凍・冷蔵機器、空調機器、暖房・給湯機器、発電システム、熱輸送装置及び二次冷却機等が挙げられる。中でも、熱サイクルシステムは、より高温の作動環境でも安定してかつ安全に熱サイクル性能を発揮できるため、屋外等に設置されることが多い空調機

器として用いられることが好ましい。また、熱サイクルシステムは、冷凍・冷蔵機器として用いられることも好ましい。

[0125] 空調機器として、具体的には、ルームエアコン、パッケージエアコン（店舗用パッケージエアコン、ビル用パッケージエアコン、設備用パッケージエアコン等）、ガスエンジンヒートポンプ、列車用空調装置、自動車用空調装置等が挙げられる。

自動車用空調装置は、ガソリン車用空調機器、ハイブリッド自動車用空調機器、電気自動車用空調機器又は水素自動車用空調機器が好ましく、電気自動車用空調機器がより好ましい。

[0126] 冷凍・冷蔵機器として、具体的には、ショーケース（冷蔵ショーケース、冷凍ショーケース等）、冷蔵庫、冷凍庫、冷水機、冷凍冷蔵ユニット、冷蔵冷凍倉庫用冷凍機、チラー（チリングユニット）、ターボ冷凍機、スクリー冷凍機、自動販売機、及び製氷機が挙げられる。

[0127] 暖房・給湯機器としては、具体的には、ヒートポンプ給湯機、ヒートポンプ温水暖房機、ヒートポンプ温風暖房機、蒸気熱風発生ヒートポンプ、及び排熱回収ヒートポンプが挙げられる。

[0128] 発電システムとしては、ランキンサイクルシステムによる発電システムが好ましい。発電システムとして、具体的には、蒸発器において地熱エネルギー、太陽熱、 50°C 以上 200°C 以下程度の中～高温域廃熱等により作動媒体を加熱し、高温高压状態の蒸気となった作動媒体を膨張機にて断熱膨張させ、該断熱膨張によって発生する仕事によって発電機を駆動させ、発電を行うシステムが例示される。

[0129] 熱輸送装置としては、潜熱輸送装置が好ましい。潜熱輸送装置としては、装置内に封入された作動媒体の蒸発、沸騰、凝縮等の現象を利用して潜熱輸送を行うヒートパイプ及び二相密閉型熱サイフォン装置が挙げられる。ヒートパイプは、半導体素子や電子機器の発熱部の冷却装置等、比較的小型の冷却装置に適用される。二相密閉型熱サイフォン装置は、ウィッグを必要とせず構造が簡単であることから、ガス-ガス型熱交換器、道路の融雪促進及び

凍結防止等に広く利用される。

[0130] [熱サイクル方法]

本開示の熱サイクル方法は、本開示の作動媒体の蒸気を圧縮し、圧縮機から排出された作動媒体の蒸気を冷却して液化し、液化された作動媒体を減圧し、減圧された作動媒体を -40°C 以上の蒸発温度で加熱する方法である。蒸発温度は、 -35°C 以上が好ましく、 -30°C 以上がより好ましい。作動媒体及び熱サイクルの詳細は上述の通りである。

[0131] 本開示の熱サイクル方法は、減圧された作動媒体を $-40\sim 15^{\circ}\text{C}$ の蒸発温度で加熱することが好ましく、 $-35\sim 15^{\circ}\text{C}$ の蒸発温度で加熱することがより好ましく、 $-30\sim 15^{\circ}\text{C}$ の蒸発温度で加熱することがさらに好ましい。

実施例

[0132] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示の実施形態は以下の実施例に限定されない。例1～4は参照例であり、例5～9は比較例であり、例10～45は実施例である。

[0133] 表2及び表3に示す組成（質量％）である、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素を含む作動媒体を評価した。表中、「－」は、当該成分を含まないことを意味する。

作動媒体について、 -40°C 、 -35°C 、及び -30°C における飽和蒸気圧力、 55°C における飽和液圧力、GWP、並びに燃焼熱量を算出した。飽和蒸気圧力及び飽和液圧力は、それぞれR404Aの飽和蒸気圧力及び飽和液圧力を1.000とした場合の相対値も算出した。算出方法は、上記のとおりである。

[0134] 作動媒体が単一媒体及び共沸混合媒体の場合、同一温度での飽和液圧力と飽和蒸気圧力とが実質的に同一である。一方、作動媒体が非共沸混合媒体の場合、同一温度での飽和液圧力と飽和蒸気圧力は異なる値となる。

蒸発圧力は、蒸発温度を蒸発開始温度と蒸発完了温度の平均温度として、
「蒸発温度＝（蒸発開始温度＋蒸発完了温度）／2」として算出することか

ら、蒸発温度として設定、制御される温度における飽和蒸気圧力によって、熱サイクルシステムにおける最低蒸発圧力を判定できる。

凝縮圧力は、凝縮温度を凝縮開始温度と凝縮完了温度の平均温度として、「凝縮温度＝（凝縮開始温度＋凝縮完了温度）／2」として算出することから、凝縮温度として設定、制御される温度における飽和液圧力によって、熱サイクルシステムにおける最高凝縮圧力を判定できる。

[0135] 表2及び表3中、「式（A1）左辺値」に示す値は、二酸化炭素の含有量をX質量%としたとき、「 $-2.20X + 25.60$ 」より算出される値である。

「式（A1）右辺値」に示す値は、二酸化炭素の含有量をX質量%としたとき、「 $-5.58X + 61.74$ 」より算出される値である。

「式（A3）右辺値」に示す値は、二酸化炭素の含有量をX質量%としたとき、「 $-5.67X + 56.20$ 」より算出される値である。

HFO-1123の含有量をY質量%としたとき、Yが「式（A1）左辺値」以上である場合には、「式（A1）左辺値」の欄に、「Y」と記載し、Yが「式（A1）左辺値」未満である場合には「N」と記載した。

HFO-1123の含有量をY質量%としたとき、Yが「式（A1）右辺値」以下である場合には、「式（A1）右辺値」の欄に、「Y」と記載し、「式（A1）右辺値」超である場合には「N」と記載した。

HFO-1123の含有量をY質量%としたとき、Yが「式（A3）右辺値」以下である場合には、「式（A3）右辺値」の欄に、「Y」と記載し、「式（A3）右辺値」超である場合には「N」と記載した。

[0136]

[表2]

HFO- 1123	HFO- 1234	CO ₂ (質量%)	R404A/R410A	飽和蒸気圧力 (MPa)			飽和蒸気圧力 (R404A比)			式(A1) 左辺値	式(A1) 右辺値 (質量%)	式(A3) 右辺値	GWP (AR6)	燃焼熱値 (MJ/kg)
				-40℃	-35℃	-30℃	-40℃	-35℃	-30℃					
1	-	-	100.0	0.131	0.164	0.202	1.000	1.000	1.000	-	-	-	4728	7.423
2	-	-	100.0	0.175	0.218	0.269	1.335	1.335	1.332	-	-	-	2256	6.634
3	100.0	0.0	-	0.270	0.231	0.401	2.064	2.022	1.984	-	-	-	0.005	9.929
4	0.0	100.0	-	0.062	0.079	0.099	0.476	0.483	0.490	-	-	-	0.501	10.731
5	55.0	43.0	2.0	0.128	0.160	0.199	0.975	0.980	0.985	21.20	50.58	N	<1	10.075
6	15.0	82.5	2.5	0.078	0.099	0.124	0.599	0.607	0.615	20.10	47.79	Y	<1	10.343
7	8.0	86.0	6.0	0.079	0.100	0.126	0.605	0.613	0.621	12.40	28.26	Y	<1	10.023
8	40.0	54.0	6.0	0.116	0.146	0.183	0.888	0.895	0.903	12.40	28.26	N	<1	9.767
9	20.0	70.0	10.0	0.100	0.127	0.159	0.767	0.776	0.785	3.60	5.94	N	<1	9.498
10	20.1	77.4	2.5	0.083	0.105	0.132	0.635	0.643	0.651	20.10	47.79	Y	<1	10.302
11	19.0	78.0	3.0	0.083	0.105	0.132	0.635	0.643	0.651	19.00	45.00	Y	<1	10.257
12	16.8	79.2	4.0	0.083	0.105	0.132	0.635	0.643	0.651	16.80	39.42	Y	<1	10.167
13	14.6	80.4	5.0	0.083	0.105	0.132	0.635	0.644	0.652	14.60	33.84	Y	<1	10.078
14	12.4	81.6	6.0	0.083	0.105	0.132	0.635	0.644	0.652	12.40	28.26	Y	<1	9.988
15	20.0	76.0	4.0	0.086	0.109	0.137	0.659	0.667	0.675	16.80	39.42	Y	<1	10.142
16	20.0	75.0	5.0	0.089	0.112	0.140	0.676	0.685	0.693	14.60	33.84	Y	<1	10.034
17	20.0	74.0	6.0	0.091	0.115	0.144	0.694	0.702	0.710	12.40	28.26	Y	<1	9.927
18	25.0	72.5	2.5	0.088	0.111	0.139	0.673	0.681	0.688	20.10	47.79	Y	<1	10.263
19	25.0	72.0	3.0	0.089	0.113	0.141	0.682	0.690	0.697	19.00	45.00	Y	<1	10.209
20	25.0	71.0	4.0	0.092	0.116	0.145	0.699	0.707	0.715	16.80	29.42	Y	<1	10.102
21	25.0	70.0	5.0	0.094	0.119	0.148	0.718	0.726	0.734	14.60	33.84	Y	<1	9.994
22	28.0	69.5	2.5	0.091	0.115	0.144	0.698	0.705	0.713	20.10	47.79	Y	<1	10.238
23	28.0	69.0	3.0	0.093	0.117	0.146	0.707	0.714	0.722	19.00	45.00	Y	<1	10.185
24	28.0	68.0	4.0	0.095	0.120	0.150	0.725	0.733	0.741	16.80	39.42	Y	<1	10.077
25	30.0	67.5	2.5	0.094	0.118	0.148	0.715	0.722	0.730	20.10	47.79	Y	<1	10.322
26	30.0	67.0	3.0	0.095	0.120	0.149	0.724	0.732	0.739	19.00	45.00	Y	<1	10.169
27	30.0	66.0	4.0	0.097	0.123	0.153	0.743	0.751	0.758	16.80	39.42	Y	<1	10.061
28	30.0	65.0	5.0	0.100	0.126	0.157	0.762	0.770	0.778	14.60	33.84	Y	<1	9.954
29	32.0	65.0	3.0	0.097	0.123	0.153	0.742	0.749	0.757	19.00	45.00	Y	<1	10.153

[0137] [表3]

	HFO-1123	HFO-1234yf	CO ₂	R404A	R410A	飽和蒸気圧力			飽和液圧力			飽和蒸気圧力			飽和液圧力		式(A1)右辺値	式(A3)右辺値	GWP(AR6)	燃焼熱値	
						(MPa)			(R404A 比)			(質量%)		式(A1)左辺値	式(A1)右辺値						
						-40℃	-35℃	-30℃	-40℃	-35℃	-30℃	55℃	55℃								
30	32.0	64.0	4.0	-	-	0.100	0.126	0.157	2.956	0.761	0.769	0.777	1.144	16.80	Y	39.42	Y	33.52	Y	<1	10.045
31	32.0	63.0	5.0	-	-	0.102	0.129	0.161	3.098	0.781	0.789	0.797	1.198	14.60	Y	33.84	Y	27.85	N	<1	9.938
32	34.0	63.0	3.0	-	-	0.100	0.126	0.157	2.860	0.760	0.768	0.775	1.106	19.00	Y	45.00	Y	39.19	Y	<1	10.137
33	34.0	62.0	4.0	-	-	0.102	0.129	0.161	3.007	0.780	0.788	0.796	1.163	16.80	Y	39.42	Y	33.52	N	<1	10.029
34	36.0	61.0	3.0	-	-	0.102	0.129	0.161	2.912	0.779	0.787	0.794	1.126	19.00	Y	45.00	Y	39.19	Y	<1	10.121
35	36.0	60.0	4.0	-	-	0.105	0.132	0.165	3.057	0.800	0.808	0.815	1.183	16.80	Y	39.42	Y	33.52	N	<1	10.013
36	42.0	55.5	2.5	-	-	0.109	0.137	0.171	2.992	0.830	0.837	0.844	1.158	20.10	Y	47.79	Y	42.03	Y	<1	10.126
37	39.1	57.9	3.0	-	-	0.106	0.134	0.167	2.992	0.810	0.818	0.825	1.157	19.00	Y	45.00	Y	39.19	Y	<1	10.096
38	33.5	62.5	4.0	-	-	0.102	0.128	0.160	2.994	0.776	0.783	0.791	1.158	16.80	Y	39.42	Y	33.52	Y	<1	10.033
39	27.8	67.2	5.0	-	-	0.097	0.123	0.153	2.993	0.742	0.750	0.758	1.158	14.60	Y	33.84	Y	27.85	Y	<1	9.972
40	22.1	71.9	6.0	-	-	0.093	0.118	0.147	2.992	0.711	0.719	0.728	1.157	12.40	Y	28.26	Y	22.18	Y	<1	9.910
41	47.7	49.8	2.5	-	-	0.117	0.147	0.183	3.141	0.894	0.901	0.907	1.215	20.10	Y	47.79	Y	42.03	N	<1	10.080
42	45.0	52.0	3.0	-	-	0.115	0.144	0.180	3.144	0.875	0.881	0.888	1.216	19.00	Y	45.00	Y	39.19	N	<1	10.048
43	39.4	56.6	4.0	-	-	0.109	0.138	0.172	3.144	0.835	0.843	0.850	1.216	16.80	Y	39.42	Y	33.52	N	<1	9.986
44	33.8	61.2	5.0	-	-	0.105	0.132	0.165	3.143	0.799	0.807	0.815	1.216	14.60	Y	33.84	Y	27.85	N	<1	9.924
45	28.2	65.8	6.0	-	-	0.100	0.127	0.158	3.141	0.765	0.773	0.782	1.215	12.40	Y	28.26	Y	22.18	N	<1	9.861

[0138] 表2及び表3に示すように、例10～45では、作動媒体がHFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素を含み、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素に対する二酸化炭素の含有量をX質量%とし、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量に対するHFO-1123の含有量をY質量%とした場合に、X及びYが式(A1)及び(A2)を満たし、HFO-1123、HFO-1234yf、及び二酸化炭素の合計含有量が、作動媒体の全量に対して、99.0質量%以上であるため、 -40°C における飽和蒸気圧力が0.082MPa以上であり、 -35°C における飽和蒸気圧力が0.104MPa以上であり、 -30°C における飽和蒸気圧力が0.130MPa以上であった。また、 55°C における飽和液圧力が3.150MPa以下であった。このため、例10～45の作動媒体は、R404Aの代替として好適に使用可能であると考えられる。また、例10～45の作動媒体の 55°C における飽和液圧力は、R410Aの 55°C における飽和液圧力以下である。このため、例10～45の作動媒体はR410Aの代替としても好適に使用可能であると考えられる。

[0139] 特に、例10～27、29～30、32、34、36～40では、X及びYが式(A1)、(A2)及び式(A3)を満たすため、 55°C における飽和蒸気圧力が3.000MPa以下であった。

[0140] また、例10～45では、作動媒体に適量の二酸化炭素が含まれているため、燃焼熱量が 10.310MJ/kg 以下に抑えられている。

[0141] 一方、例6、7では、作動媒体において、HFO-1123の含有量が式(A1)の左辺値より少ないため、 -40°C における飽和蒸気圧力が0.082MPa未満であり、 -35°C における飽和蒸気圧力が0.104MPa未満であり、 -30°C における飽和蒸気圧力が0.130MPa未満であった。

[0142] 例5、8、9では、HFO-1123の含有量が式(A1)の右辺値より多いため、 55°C における飽和蒸気圧力が3.150MPa超であった。

[0143] 例1、5～10、12、14～36、38、40、42、43、45（条件1、2）、又は、例1、2、5～10、12、14～36、38、40、42、43、45（条件3、4）の作動媒体について、冷凍サイクル理論性能計算に基づき、凝縮温度、蒸発温度、過熱度（SH）、過冷却度（SC）、及び圧縮機効率を以下の条件としたときの冷凍サイクル状態を算出し、吐出温度（表中、「Td」と記す）、凝縮圧力（表中、「Pc」と記す）、蒸発圧力（表中、「Pe」と記す）、冷凍効果（表中、「Wr」と記す）、成績係数（表中、「COP」と記す）、及び単位体積当たりの能力（表中、「CAP」と記す）を算出した。Td、Pc、Pe、Wr、COP、及びCAPの測定方法は、上記のとおりである。結果を表4～7に示す。

表4～7では、Pc、Pe、Wr、COP、及びCAPについてはR404Aの値を基準（R404A=1.000）とした相対値に換算して評価した。

[0144]（表4の条件：条件1）

- ・凝縮温度：40℃
- ・蒸発温度：-40℃
- ・過熱度（SH）：20℃
- ・過冷却度（SC）：0℃
- ・圧縮機効率：0.7

[0145]（表5の条件：条件2）

- ・凝縮温度：40℃
- ・蒸発温度：-20℃
- ・過熱度（SH）：20℃
- ・過冷却度（SC）：0℃
- ・圧縮機効率：0.7

[0146]（表6の条件：条件3）

- ・凝縮温度：40℃
- ・蒸発温度：0℃

・過熱度（S H）：20℃

・過冷却度（S C）：0℃

・圧縮機効率：0.7

[0147]（表7の条件：条件4）

・凝縮温度：40℃

・蒸発温度：15℃

・過熱度（S H）：20℃

・過冷却度（S C）：0℃

・圧縮機効率：0.7

[0148]

[表4]

例	R1123	R1234yf	CO ₂	R404A	Td	Pc	Pe	Wr	COP	CAP
	(質量%)				℃	(R404A 比)				
1	-	-	-	100.0	92.6	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
5	55.0	43.0	2.0		106.4	1.184	1.098	1.142	1.005	1.155
6	15.0	82.5	2.5		94.2	0.813	0.636	1.104	1.046	0.733
7	8.0	86.0	6.0		100.6	0.908	0.658	1.167	1.041	0.779
8	40.0	54.0	6.0		110.8	1.210	1.029	1.191	1.003	1.120
9	20.0	70.0	10.0		113.0	1.178	0.909	1.234	1.008	1.032
10	20.1	77.4	2.5	-	96.2	0.859	0.685	1.114	1.042	0.781
12	16.8	79.2	4.0	-	98.9	0.898	0.691	1.140	1.040	0.798
14	12.4	81.6	6.0	-	102.1	0.946	0.704	1.173	1.038	0.824
15	20.0	76.0	4.0	-	100.0	0.927	0.724	1.146	1.037	0.831
16	20.0	75.0	5.0	-	102.5	0.971	0.750	1.164	1.032	0.862
17	20.0	74.0	6.0	-	104.8	1.014	0.779	1.180	1.027	0.895
18	25.0	72.5	2.5	-	98.1	0.904	0.733	1.123	1.037	0.828
19	25.0	72.0	3.0	-	99.4	0.928	0.747	1.133	1.035	0.846
20	25.0	71.0	4.0	-	101.8	0.973	0.776	1.152	1.030	0.880
21	25.0	70.0	5.0	-	104.2	1.018	0.805	1.169	1.026	0.914
22	28.0	69.5	2.5	-	99.2	0.932	0.764	1.128	1.034	0.859
23	28.0	69.0	3.0	-	100.4	0.955	0.780	1.138	1.032	0.877
24	28.0	68.0	4.0	-	102.8	1.001	0.809	1.156	1.028	0.911
25	30.0	67.5	2.5	-	99.9	0.951	0.786	1.131	1.032	0.880
26	30.0	67.0	3.0	-	101.1	0.975	0.801	1.140	1.030	0.898
27	30.0	66.0	4.0	-	103.5	1.020	0.831	1.158	1.025	0.933
28	30.0	65.0	5.0	-	105.8	1.065	0.863	1.174	1.020	0.968
29	32.0	65.0	3.0	-	101.8	0.994	0.824	1.143	1.028	0.919
30	32.0	64.0	4.0	-	104.2	1.040	0.856	1.160	1.023	0.955
31	32.0	63.0	5.0	-	106.4	1.085	0.888	1.175	1.018	0.990
32	34.0	63.0	3.0	-	102.5	1.013	0.847	1.145	1.025	0.941
33	34.0	62.0	4.0	-	104.8	1.059	0.881	1.162	1.021	0.978
34	36.0	61.0	3.0	-	103.1	1.033	0.872	1.147	1.024	0.963
35	36.0	60.0	4.0	-	105.4	1.079	0.905	1.163	1.019	1.000
36	42.0	55.5	2.5	-	103.9	1.070	0.931	1.144	1.019	1.014
38	33.5	62.5	4.0	-	104.6	1.054	0.874	1.161	1.021	0.971
40	22.1	71.9	6.0	-	105.5	1.033	0.803	1.182	1.024	0.917
42	45.0	52.0	3.0	-	105.9	1.125	0.989	1.154	1.013	1.069
43	39.4	56.6	4.0	-	106.4	1.113	0.949	1.165	1.014	1.039
45	28.2	65.8	6.0	-	107.4	1.091	0.875	1.187	1.019	0.984

[0149]

[表5]

例	R1123	R1234yf	CO ₂	R404A	Td	Pc	Pe	Wr	COP	CAP
	(質量%)				℃	(R404A 比)				
1	-	-	-	100.0	80.5	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
5	55.0	43.0	2.0	-	91.6	1.184	1.121	1.131	0.995	1.165
6	15.0	82.5	2.5	-	83.0	0.813	0.679	1.107	1.034	0.776
7	8.0	86.0	6.0	-	88.6	0.908	0.713	1.166	1.022	0.834
8	40.0	54.0	6.0	-	95.4	1.210	1.076	1.179	0.990	1.153
9	20.0	70.0	10.0	-	97.8	1.178	0.975	1.223	0.992	1.088
10	20.1	77.4	2.5	-	84.5	0.859	0.729	1.115	1.032	0.826
12	16.8	79.2	4.0	-	86.9	0.898	0.740	1.140	1.024	0.846
14	12.4	81.6	6.0	-	89.7	0.946	0.757	1.170	1.018	0.875
15	20.0	76.0	4.0	-	87.7	0.927	0.772	1.143	1.022	0.876
16	20.0	75.0	5.0	-	89.6	0.971	0.803	1.160	1.016	0.912
17	20.0	74.0	6.0	-	91.5	1.014	0.836	1.175	1.011	0.948
18	25.0	72.5	2.5	-	85.9	0.904	0.777	1.122	1.025	0.870
19	25.0	72.0	3.0	-	86.9	0.928	0.792	1.132	1.023	0.888
20	25.0	71.0	4.0	-	88.9	0.973	0.824	1.148	1.017	0.925
21	25.0	70.0	5.0	-	90.8	1.018	0.857	1.164	1.012	0.961
22	28.0	69.5	2.5	-	86.7	0.932	0.808	1.125	1.023	0.899
23	28.0	69.0	3.0	-	87.7	0.956	0.824	1.134	1.020	0.918
24	28.0	68.0	4.0	-	89.6	1.001	0.857	1.151	1.014	0.955
25	30.0	67.5	2.5	-	87.2	0.951	0.829	1.128	1.021	0.919
26	30.0	67.0	3.0	-	88.2	0.975	0.846	1.136	1.018	0.937
27	30.0	66.0	4.0	-	90.1	1.020	0.879	1.152	1.012	0.975
28	30.0	65.0	5.0	-	91.9	1.065	0.914	1.167	1.007	1.011
29	32.0	65.0	3.0	-	88.7	0.994	0.868	1.138	1.016	0.958
30	32.0	64.0	4.0	-	90.5	1.040	0.902	1.154	1.011	0.995
31	32.0	63.0	5.0	-	92.3	1.085	0.938	1.167	1.005	1.032
32	34.0	63.0	3.0	-	89.1	1.013	0.891	1.140	1.014	0.978
33	34.0	62.0	4.0	-	91.0	1.059	0.926	1.155	1.008	1.015
34	36.0	61.0	3.0	-	89.6	1.033	0.914	1.141	1.012	0.999
35	36.0	60.0	4.0	-	91.4	1.079	0.950	1.155	1.006	1.036
36	42.0	55.5	2.5	-	90.0	1.070	0.968	1.137	1.009	1.042
38	33.5	62.5	4.0	-	90.9	1.054	0.920	1.155	1.009	1.010
40	22.1	71.9	6.0	-	91.9	1.033	0.859	1.177	1.010	0.968
42	45.0	52.0	3.0	-	91.5	1.125	1.025	1.144	1.002	1.093
43	39.4	56.6	4.0	-	92.1	1.113	0.991	1.156	1.003	1.072
45	28.2	65.8	6.0	-	93.2	1.091	0.928	1.179	1.004	1.029

[0150]

[表6]

例	R1123	R1234yf	CO ₂	R404A	R410A	Td	Pc	Pe	Wr	COP	CAP
	(質量%)					℃	(R404A比)				
1	-	-	-	100.0	-	71.9	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	-	-	-	-	100.0	90.2	1.329	1.323	1.400	1.000	1.388
5	55.0	43.0	2.0	-	-	80.8	1.184	1.142	1.123	0.987	1.174
6	15.0	82.5	2.5	-	-	75.5	0.813	0.721	1.115	1.022	0.820
7	8.0	86.0	6.0	-	-	80.3	0.908	0.773	1.172	1.007	0.896
8	40.0	54.0	6.0	-	-	84.3	1.210	1.120	1.171	0.980	1.186
9	20.0	70.0	10.0	-	-	86.8	1.178	1.046	1.219	0.984	1.152
10	20.1	77.4	2.5	-	-	76.5	0.859	0.770	1.121	1.019	0.866
12	16.8	79.2	4.0	-	-	78.6	0.898	0.789	1.145	1.011	0.896
14	12.4	81.6	6.0	-	-	81.0	0.946	0.816	1.173	1.004	0.935
15	20.0	76.0	4.0	-	-	79.1	0.927	0.821	1.147	1.010	0.924
16	20.0	75.0	5.0	-	-	80.7	0.971	0.857	1.162	1.004	0.964
17	20.0	74.0	6.0	-	-	82.1	1.014	0.894	1.176	1.000	1.002
18	25.0	72.5	2.5	-	-	77.4	0.904	0.818	1.126	1.016	0.910
19	25.0	72.0	3.0	-	-	78.3	0.928	0.836	1.134	1.012	0.930
20	25.0	71.0	4.0	-	-	79.9	0.973	0.872	1.150	1.006	0.970
21	25.0	70.0	5.0	-	-	81.4	1.018	0.909	1.164	1.001	1.009
22	28.0	69.5	2.5	-	-	78.0	0.932	0.849	1.128	1.013	0.938
23	28.0	69.0	3.0	-	-	78.8	0.956	0.867	1.136	1.010	0.958
24	28.0	68.0	4.0	-	-	80.3	1.001	0.904	1.151	1.004	0.997
25	30.0	67.5	2.5	-	-	78.3	0.951	0.870	1.130	1.012	0.956
26	30.0	67.0	3.0	-	-	79.1	0.975	0.888	1.137	1.008	0.976
27	30.0	66.0	4.0	-	-	80.6	1.020	0.925	1.151	1.002	1.016
28	30.0	65.0	5.0	-	-	82.0	1.065	0.964	1.165	0.996	1.055
29	32.0	65.0	3.0	-	-	79.4	0.994	0.910	1.138	1.006	0.994
30	32.0	64.0	4.0	-	-	80.9	1.040	0.947	1.152	1.000	1.034
31	32.0	63.0	5.0	-	-	82.3	1.085	0.986	1.165	0.994	1.073
32	34.0	63.0	3.0	-	-	79.7	1.013	0.931	1.138	1.004	1.013
33	34.0	62.0	4.0	-	-	81.2	1.059	0.970	1.152	0.998	1.053
34	36.0	61.0	3.0	-	-	80.0	1.033	0.953	1.139	1.003	1.032
35	36.0	60.0	4.0	-	-	81.4	1.079	0.992	1.152	0.996	1.071
36	42.0	55.5	2.5	-	-	80.0	1.070	1.002	1.133	0.999	1.069
38	33.5	62.5	4.0	-	-	81.1	1.054	0.964	1.152	0.999	1.048
40	22.1	71.9	6.0	-	-	82.3	1.033	0.916	1.177	0.998	1.021
42	45.0	52.0	3.0	-	-	81.1	1.125	1.058	1.138	0.992	1.117
43	39.4	56.6	4.0	-	-	81.8	1.113	1.032	1.152	0.992	1.103
45	28.2	65.8	6.0	-	-	83.1	1.091	0.982	1.176	0.993	1.077

[0151]

[表7]

例	R1123	R1234yf	CO ₂	R404A	R410A	Td	Pc	Pe	Wr	COP	CAP
	(質量%)					℃	(R404A 比)				
1	-	-	-	100.0	-	66.9	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	-	-	-	-	100.0	77.5	1.329	1.325	1.354	0.982	1.346
5	55.0	43.0	2.0	-	-	74.3	1.184	1.157	1.117	0.980	1.181
6	15.0	82.5	2.5	-	-	71.4	0.813	0.754	1.123	1.014	0.855
7	8.0	86.0	6.0	-	-	75.7	0.908	0.822	1.179	0.999	0.949
8	40.0	54.0	6.0	-	-	77.6	1.210	1.153	1.167	0.973	1.211
9	20.0	70.0	10.0	-	-	80.2	1.178	1.097	1.217	0.980	1.199
10	20.1	77.4	2.5	-	-	72.1	0.859	0.802	1.127	1.012	0.899
12	16.8	79.2	4.0	-	-	73.9	0.898	0.828	1.151	1.003	0.936
14	12.4	81.6	6.0	-	-	76.1	0.946	0.863	1.180	0.997	0.984
15	20.0	76.0	4.0	-	-	74.3	0.927	0.859	1.152	1.002	0.963
16	20.0	75.0	5.0	-	-	75.5	0.971	0.898	1.166	0.997	1.005
17	20.0	74.0	6.0	-	-	76.7	1.014	0.938	1.179	0.993	1.047
18	25.0	72.5	2.5	-	-	72.7	0.904	0.849	1.130	1.009	0.941
19	25.0	72.0	3.0	-	-	73.4	0.928	0.869	1.138	1.005	0.963
20	25.0	71.0	4.0	-	-	74.7	0.973	0.909	1.153	0.998	1.005
21	25.0	70.0	5.0	-	-	75.9	1.018	0.949	1.166	0.994	1.047
22	28.0	69.5	2.5	-	-	73.0	0.932	0.879	1.132	1.006	0.967
23	28.0	69.0	3.0	-	-	73.7	0.956	0.899	1.139	1.003	0.988
24	28.0	68.0	4.0	-	-	75.0	1.001	0.939	1.153	0.996	1.031
25	30.0	67.5	2.5	-	-	73.2	0.951	0.899	1.132	1.005	0.984
26	30.0	67.0	3.0	-	-	73.9	0.975	0.920	1.139	1.001	1.006
27	30.0	66.0	4.0	-	-	75.1	1.020	0.960	1.153	0.995	1.048
28	30.0	65.0	5.0	-	-	76.2	1.065	1.001	1.164	0.989	1.089
29	32.0	65.0	3.0	-	-	74.1	0.994	0.940	1.140	0.999	1.023
30	32.0	64.0	4.0	-	-	75.3	1.040	0.981	1.153	0.993	1.065
31	32.0	63.0	5.0	-	-	76.4	1.085	1.022	1.164	0.987	1.105
32	34.0	63.0	3.0	-	-	74.2	1.013	0.961	1.139	0.998	1.040
33	34.0	62.0	4.0	-	-	75.4	1.059	1.002	1.152	0.991	1.082
34	36.0	61.0	3.0	-	-	74.4	1.033	0.983	1.139	0.996	1.057
35	36.0	60.0	4.0	-	-	75.5	1.079	1.024	1.151	0.989	1.099
36	42.0	55.5	2.5	-	-	74.2	1.070	1.027	1.132	0.993	1.088
38	33.5	62.5	4.0	-	-	74.2	1.008	0.956	1.140	0.998	1.036
40	22.1	71.9	6.0	-	-	76.8	1.033	0.959	1.179	0.992	1.064
42	45.0	52.0	3.0	-	-	75.0	1.125	1.082	1.135	0.986	1.135
43	39.4	56.6	4.0	-	-	75.7	1.113	1.061	1.150	0.985	1.128
45	28.2	65.8	6.0	-	-	77.1	1.091	1.023	1.176	0.986	1.114

[0152] 表4～表7より、式(A1)及び(A2)を満たす例10～45の作動媒体を用いた冷凍サイクルにおいて、R404Aを基準とした相対値として、COPが0.985以上、CAPが0.781以上となる傾向にあることが分かった。また、例10～45の作動媒体によれば、R410Aと比較しても、良好なCOP及びCAPが得られることがわかる。

以上より、R404A又はR410Aに代替して上記作動媒体を用いた本

開示の熱サイクルシステムによれば、優れたサイクル性能が得られる。

[0153] 2023年6月19日に出願された日本国特許出願2023-100364号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

[0154] 10…冷凍サイクルシステム
11…圧縮機
12…凝縮器
13…膨張弁
14…蒸発器
15、16…ポンプ

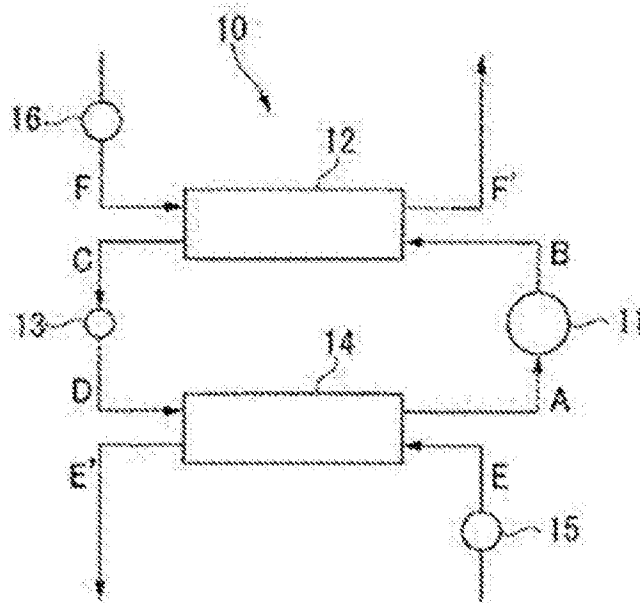
請求の範囲

- [請求項1] トリフルオロエチレン、2，3，3，3－テトラフルオロプロペン、及び二酸化炭素を含む作動媒体であり、
- 前記トリフルオロエチレン、前記2，3，3，3－テトラフルオロプロペン、及び前記二酸化炭素の合計含有量に対する前記二酸化炭素の含有量をX質量%とし、前記トリフルオロエチレン、前記2，3，3，3－テトラフルオロプロペン、及び前記二酸化炭素の合計含有量に対する前記トリフルオロエチレンの含有量をY質量%とした場合に、X及びYが下記式（A1）及び（A2）を満たし、
- 前記トリフルオロエチレン、前記2，3，3，3－テトラフルオロプロペン、及び前記二酸化炭素の合計含有量は、前記作動媒体の全量に対して99.0質量%以上である、作動媒体。
- $-2.20X + 25.60 \leq Y \leq -5.58X + 61.74 \quad \dots$
- （A1）
- $2.5 \leq X \leq 6.0 \quad \dots$ （A2）
- [請求項2] X及びYがさらに下記式（A3）を満たす、請求項1に記載の作動媒体。
- $-2.20X + 25.60 \leq Y \leq -5.67X + 56.20 \quad \dots$ （A3）
- [請求項3] Xが3.0～4.0である、請求項1に記載の作動媒体。
- [請求項4] Yが25.0～40.0である、請求項1に記載の作動媒体。
- [請求項5] 燃焼熱量が10.310MJ/kg以下である、請求項1に記載の作動媒体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の作動媒体と、冷凍機油と、を含む熱サイクルシステム用組成物。
- [請求項7] 前記冷凍機油は、ポリアルキレングリコール油（PAG）、ポリオールエステル油（POE）、及びポリビニルエーテル油（PVE）からなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項6に記載の熱

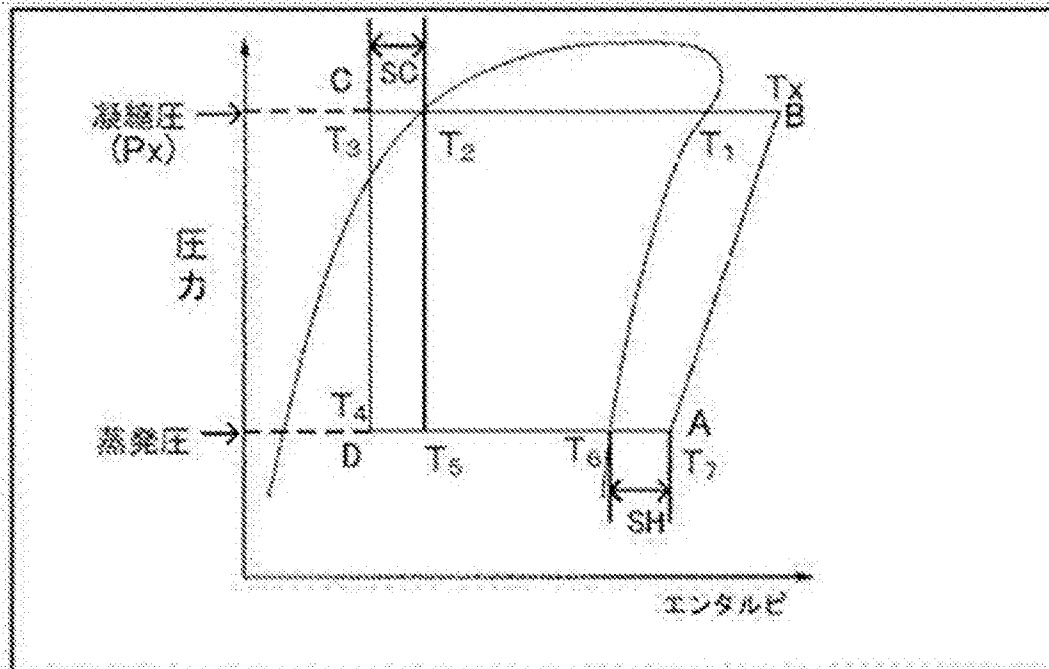
サイクルシステム用組成物。

- [請求項8] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の作動媒体と、
前記作動媒体の蒸気を圧縮する圧縮機と、
前記圧縮機から排出された前記作動媒体の蒸気を冷却して液化する凝縮器と、
前記凝縮器から排出された前記作動媒体を減圧する減圧装置と、
前記減圧装置から排出された前記作動媒体を加熱する蒸発器と、
を備え、
前記蒸発器は、前記作動媒体の蒸発温度を -40°C 以上に制御する、熱サイクルシステム。
- [請求項9] 前記蒸発器は、前記作動媒体の蒸発温度を -35°C 以上に制御する、請求項 8 に記載の熱サイクルシステム。
- [請求項10] 前記蒸発器は、前記作動媒体の蒸発温度を -30°C 以上に制御する、請求項 8 に記載の熱サイクルシステム。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の作動媒体の蒸気を圧縮し、
前記作動媒体の蒸気を冷却して液化し、
液化された前記作動媒体を減圧し、
減圧された前記作動媒体を -40°C 以上の蒸発温度で加熱する、熱サイクル方法。
- [請求項12] 減圧された前記作動媒体の加熱が、 -35°C 以上の蒸発温度で行われる、請求項 11 に記載の熱サイクル方法。
- [請求項13] 減圧された前記作動媒体の加熱が、 -30°C 以上の蒸発温度で行われる、請求項 11 に記載の熱サイクル方法。

[図1]

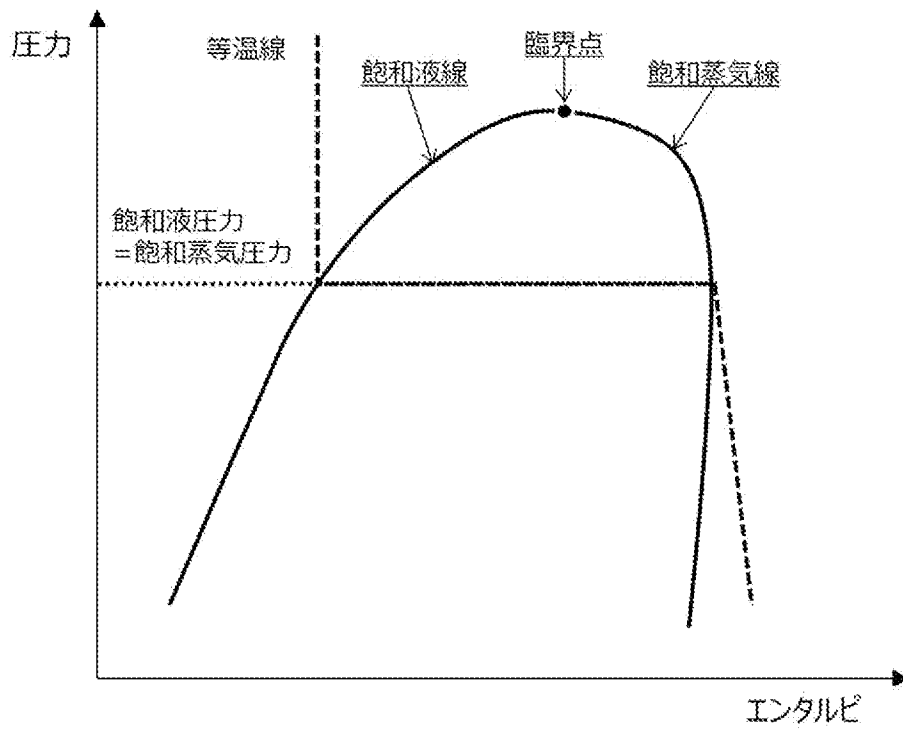


[図2]



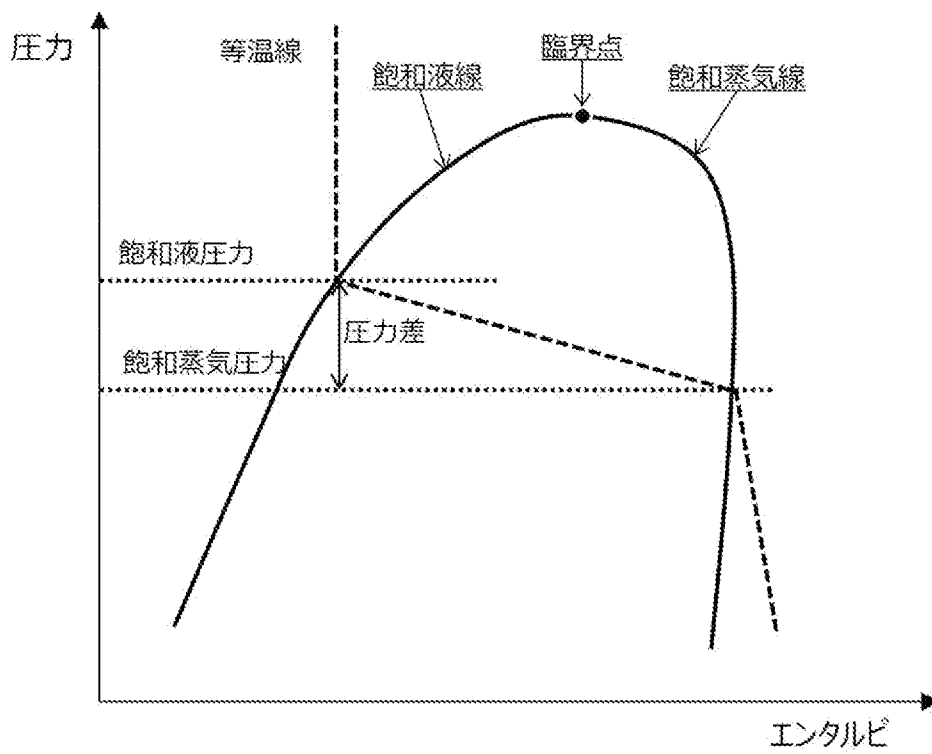
[図3]

単一媒体及び共沸混合媒体



[図4]

非共沸混合媒体



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K 5/04</i> (2006.01)i; <i>C10M 105/18</i> (2006.01)i; <i>C10M 105/38</i> (2006.01)i; <i>C10M 107/24</i> (2006.01)i; <i>C10M 107/34</i> (2006.01)i; <i>F25B 1/00</i> (2006.01)i FI: C09K5/04 F ZAB; C10M107/34; C10M105/18; C10M105/38; C10M107/24; F25B1/00 396Z According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K5/04; C10M105/18; C10M105/38; C10M107/24; C10M107/34; F25B1/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-525823 A (ARKEMA FRANCE) 27 September 2021 (2021-09-27) claims, paragraphs [0104]-[0124], etc.	1-13
A	WO 2016/194847 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 08 December 2016 (2016-12-08) claims, paragraphs [0054]-[0060], [0152]-[0165], etc.	1-13
A	WO 2019/208384 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 31 October 2019 (2019-10-31) claims, paragraphs [0118]-[0135], etc.	1-13
A	WO 2018/047816 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 15 March 2018 (2018-03-15) claims, paragraphs [0175]-[0181], etc.	1-13
A	WO 2019/240205 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 19 December 2019 (2019-12-19) claims, paragraphs [0097]-[0101], etc.	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 April 2024		Date of mailing of the international search report 07 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/009110

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-525823	A	27 September 2021	US	2021/0155839	A1	
				claims, paragraphs [0194]-[0225], etc.			
				WO	2019/234353	A1	
				CN	112400006	A	
WO	2016/194847	A1	08 December 2016	US	2018/0079941	A1	
				claims, paragraphs [0081]-[0087], [0192]-[0196], etc.			
				EP	3305869	A1	
				CN	107614652	A	
WO	2019/208384	A1	31 October 2019	US	2021/0079280	A1	
				claims, paragraphs [0131]-[0141], etc.			
				EP	3786252	A1	
				CN	112004910	A	
WO	2018/047816	A1	15 March 2018	US	2019/0257553	A1	
				claims, paragraphs [0187]-[0189], etc.			
				EP	3511392	A1	
				CN	109689831	A	
WO	2019/240205	A1	19 December 2019	US	2021/0246348	A1	
				claims, paragraphs [0115]-[0119], etc.			
				EP	3808828	A1	
				CN	112262196	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 5/04(2006.01)i; C10M 105/18(2006.01)i; C10M 105/38(2006.01)i; C10M 107/24(2006.01)i; C10M 107/34(2006.01)i; F25B 1/00(2006.01)i FI: C09K5/04 F ZAB; C10M107/34; C10M105/18; C10M105/38; C10M107/24; F25B1/00 396Z		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K5/04; C10M105/18; C10M105/38; C10M107/24; C10M107/34; F25B1/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2021-525823 A（アルケマ フランス）27.09.2021（2021-09-27） 特許請求の範囲、段落[0104]-[0124]等	1-13
A	WO 2016/194847 A1（旭硝子株式会社）08.12.2016（2016-12-08） 請求の範囲、段落[0054]-[0060]，[0152]-[0165]等	1-13
A	WO 2019/208384 A1（ダイキン工業株式会社）31.10.2019（2019-10-31） 請求の範囲、段落[0118]-[0135]等	1-13
A	WO 2018/047816 A1（旭硝子株式会社）15.03.2018（2018-03-15） 請求の範囲、段落[0175]-[0181]等	1-13
A	WO 2019/240205 A1（ダイキン工業株式会社）19.12.2019（2019-12-19） 請求の範囲、段落[0097]-[0101]等	1-13
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.04.2024	国際調査報告の発送日 07.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 井上 恵理 4V 4767 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/009110

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-525823	A	27.09.2021	US	2021/0155839	A1	
				CLAIMS, 段落[0194]-[0225]			
				等			
				WO	2019/234353	A1	
				CN	112400006	A	

WO	2016/194847	A1	08.12.2016	US	2018/0079941	A1	
				CLAIMS, 段落[0081]-			
				[0087], [0192]-[0196]等			
				EP	3305869	A1	
				CN	107614652	A	

WO	2019/208384	A1	31.10.2019	US	2021/0079280	A1	
				CLAIMS, 段落[0131]-[0141]			
				等			
				EP	3786252	A1	
				CN	112004910	A	

WO	2018/047816	A1	15.03.2018	US	2019/0257553	A1	
				CLAIMS, 段落[0187]-[0189]			
				等			
				EP	3511392	A1	
				CN	109689831	A	

WO	2019/240205	A1	19.12.2019	US	2021/0246348	A1	
				CLAIMS, 段落[0115]-[0119]			
				等			
				EP	3808828	A1	
				CN	112262196	A	
